



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXI
ВЫП. 2(74)
Август 1984

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXI
ВЫП. 2(74)
Август 1984

ТАРТУ

Редакционная коллегия:

В. Палым (отв. редактор)

А. Тальвик

И. Коппель

УДК 539.184.3

НЕЛИНЕЙНАЯ ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ АТОМНЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ТЕРМОВ

2. Обработка данных с минимизацией относительного стандартного отклонения в рамках уравнения с сокращенным числом параметров.

Р.А. Лейнбок, В.А. Пальм

Тартуский государственный университет, кафедра
органической химии, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 30 марта 1984 г.

Используя в качестве выборки базовых экспериментальных данных комплект из 332 значений атомных спектральных термов для трех первых электронных слоев, осуществлена параметризация уравнения (3). Это уравнение описывает собственные значения оператора Гамильтона для одноэлектронной водородоподобной системы, моделирующей многоэлектронные атомные частицы (нейтральные атомы и положительно заряженные ионы). Указанная модельная система характеризуется величиной $z^{\text{ж}}$ эффективного заряда ядра и дополнительным незранирующим потенциалом U . Последний учитывает ту часть общей энергии межэлектронного взаимодействия, которая не определяется величиной $z^{\text{ж}}$, а также составляющие, формально соответствующие релятивистской поправке и Лэмбовскому сдвигу для соответствующих водородоподобных одноэлектронных систем.

Как величина $z^{\text{ж}}$, так и незранирующий потен-

циал Π выражаются через аддитивные константы $\sigma_{j(i)}$ орбиталь-орбитального экранирования (i и j -- индексы экранирующей и экранируемой орбиталей). Установленные некоторые закономерности, характеризующие зависимость величин $\sigma_{j(i)}$ от квантовых чисел:

$$\begin{aligned} \sigma_{1s^2} &= \sigma_{2s^2} = \sigma_{3s^2}, \quad \sigma_{2p^2} = \sigma_{3p^2}, \quad \sigma_{2p(2p)} = \\ &= \sigma_{3p(3p)}, \quad \sigma_{3d(1s^2)} = \sigma_{3d(2s^2)} = \sigma_{3d(2p^2)} = 2, \\ \sigma_{3d^2} &= 1. \end{aligned}$$

Полученные параметры могут быть использованы в целях построения водородоподобного базиса для квантово-химических расчетов.

В нашем предыдущем сообщении¹ приведены результаты статистической обработки величин спектральных термов для первых трех электронных слоев согласно уравнениям:

$$I_j = \frac{I_H}{n^2} \left(z - \sum_{i=1}^{j-1} \sigma_{j(i)} \right)^2 - \frac{z}{n^2} \sum_{i=1}^{j-1} c_{j(i)} (N_i - \sigma_{j(i)}) \quad (1)$$

$$\begin{aligned} I_j &= \frac{I_H}{n^2} \left(z - \sum_{i=1}^{j-1} \sigma_{j(i)} \right)^2 - \frac{z}{n^2} \sum_{i=1}^{j-1} c_{j(i)} (N_i - \sigma_{j(i)}) + \\ &+ \delta \left(z - \sum_{i=1}^{j-1} \sigma_{j(i)} \right)^3, \end{aligned} \quad (2)$$

где через I_j обозначены спектральные термы (ионизационные потенциалы) атомов и положительно заряженных ионов как в основном, так и в различных возбужденных состояниях, I_H -- потенциал ионизации атома водорода, n -- главное квантовое число отрываемого (j -го) электрона, z -- заряд ядра, $\sigma_{j(i)}$ -- константа экранирования j -го электрона N_i электронами (электроном) на i -ой орбитали, $c_{j(i)}$ -- коэффициент пропорциональности, в определенных пределах не зависящий от экранирующей орби-

тали i , δ -- искомый параметр.

В рамках уравнения (1) достигается относительно высокая точность описания величин I_{ij} , которая еще повышается после добавления к его правой части слагаемого, пропорционального $z^{1/2}$ (уравнение (2)).

При анализе полученных результатов в указанной работе нами было высказано предположение о возможностях дальнейшего совершенствования используемой параметризуемой схемы. Этого можно достичь путем значительного сокращения общего числа эмпирических параметров, исходя из определенных зависимостей величин $\sigma_{j(i)}$ и $\sigma_{j(f)}$ от квантовых чисел. Представляется также целесообразным заменить чисто формальный последний член уравнения (2) на выражение, имеющее смысл в рамках теории водородоподобного атома (учет релятивистской поправки и Лэмбовского сдвига). Вместо I_H следует поставить константу Ридберга для данного ядра. Кроме того, оказалось, что относительные, а часто и абсолютные отклонения максимальны для первых членов соответствующих изоэлектронных рядов (нейтральных атомов). В то же время именно последние представляют наибольший интерес. В связи с этим следовало бы в процессе параметризации минимизовать сумму квадратов не абсолютных, а относительных отклонений.

Настоящая работа была предпринята в целях реализации перечисленных возможных путей усовершенствования вида параметризуемого уравнения.

Техника обработки данных

Конкретный способ записи параметризуемой функции был видоизменен с целью свести к минимуму опасность избыточной параметризации. Исключение из модели статистически незначимых параметров обеспечивается используемым алгоритмом нелинейных наименьших квадратов (ННК)¹. Однако такая избыточность возникает также в случае, если два или большее число искомых параметров имеют неразличимые значения. В таком случае целесообразно заменить соответствующие искомые X_1 , X_2 , X_3 и т.д. новыми искомыми X'_1 , X'_2 , X'_3 и т.д. согласно следующей схеме:

$$X_1 = X'_1$$

$$X_2 = X'_1 + X'_2$$

$$X_3 = X'_1 + X'_3 \quad \text{и т.д.}$$

Статистическая неразличимость величин X_1 , X_2 , X_3 и т.д. приводит к статистической незначимости искомым X'_2 , X'_3 и т.д. Последние исключаются из модели в ходе параметризации, вследствие чего реализуется равенство $X_1 = X_2 = X_3$. При этом, с точки зрения техники обработки данных, безразлично, является ли указанное равенство отражением каких-либо содержательных закономерностей, или ее следует считать чисто случайной.

В целях минимизации суммы квадратов относительных отклонений в качестве описываемых параметризуемым уравнением величин принимались $\ln I_j$. Хотя замена I_j на $\ln I_j$ и может привести к увеличению общего стандартного отклонения (в масштабе I_j), при этом будут подавлены абсолютные значения индивидуальных отклонений для атомов и малозарядных ионов.

Последовательное применение теории водородоподобного атома для многоэлектронных атомов и ионов предполагает использование для последних выражения, адекватно описывающего энергии водородоподобных атомов, заменяя при этом заряд ядра z на его эффективное значение z^{eff} .

Известно, что поправка к энергии $\frac{R}{n^2} z^2$ водородоподобного атома, одновременно учитывающая релятивистский эффект и магнитные свойства электрона в первом приближении пропорциональна $z^{4\frac{2a}{a_0}}$. В выражении для Лэмбовского сдвига^{2с} содержится также член, пропорциональный z^4 , однако, для S -состояний добавляется составляющая, пропорциональная $z^4 \ln z$.

Поскольку учет всех названных слагаемых обеспечивает практически адекватное описание экспериментальных значений термов для атома водорода и одноэлектронных ионов, то дальнейшее усложнение вида уравнения путем введения каких-либо дополнительных поправочных членов в данной работе не пред-

принималось. Учитывая вышесказанное, параметризуемое уравнение приобретает следующий вид:

$$\ln I_j = \ln \left[\frac{R}{n^2} z^{\Xi^2} - \frac{z}{n^2} \sum_{i=1}^{j-1} c_{j(i)} (N_1 - \epsilon_{j(i)}) + \gamma_n z^{\Xi^4} + \delta_n z^{\Xi^4} \ln z^{\Xi} \right], \quad (3)$$

где $z^{\Xi} = z - \sum_{i=1}^{j-1} \epsilon_{j(i)}$; R -- постоянная Ридберга, вы-

числяемая из значения $R_{\infty} = 13,6058$ эВ и приведенной массы системы, γ_n и δ_n -- искомые параметры, зависящие от главного квантового числа внешнего электрона.

В координатах этого уравнения нами была предпринята статистическая обработка величин спектральных термов для первых трех электронных слоев. Общее число включенных в обработку величин I_j для атомов и положительных ионов составляло 332, соответствующие электронные конфигурации приведены в табл. I. Численные значения спектральных термов взяты из источников^{3, 4}.

Для конфигурации основных состояний атомных частиц использовались значения I_j для наинизших уровней соответствующих мультиплетов (вычислению средних значений препятствовало отсутствие нужных данных для многозарядных ионов). Для конфигураций, соответствующих возбужденным состояниям атомов и ионов, использовались соответствующие арифметические средние. Отличия последних от средневзвешенных значений, а также от значений, соответствующих наинизшим уровням мультиплета, не выходят за пределы погрешностей используемой модели.

В связи с этим ясно, что использование вида уравнения для водородоподобного одноэлектронного атома в целях описания величин I_j многоэлектронных атомов, как это сделано в случае уравнения (3), в принципе не может считаться полностью корректной процедурой.

Как уравнение Дирака^{2а}, так и поправка на Лэмбовский сдвиг^{2б} являются функцией полного момента электрона j ,

Таблица I

Выборка спектральных термов

Группа	№ ш	Электронная конфигурация	Терм	Число точек	Диапазон значений I, (эВ)
I	2	3	4	5	6
1s	1.	1s ²	1s	19	24,587-5129,045
2s	2.	1s ² 2s	2s	14	5,392-707,14
	3.	1s ² 2s ²	1s	14	9,322-749,74
	4.	1s ² 2p	2p ^o	8	3,542-223,10
	5.	1s ² 2s ² 2p	2p ^o	13	8,298-656,69
	6.	1s ² 2s ² 2p ²	3p	13	11,260-686,09
2p	7.	1s ² 2s ² 2p ³	4s ^o	13	14,534-714,02
	8.	1s ² 2s ² 2p ⁴	3p	13	13,618-726,03
	9.	1s ² 2s ² 2p ⁵	2p ^o	13	17,422-755,47
	10.	1s ² 2s ² 2p ⁶	1s	13	21,564-787,33
	11.	1s ² 3s	2s	8	2,022-102,73
3s	12.	1s ² 2s ² 3s	2s	6	3,338-68,34
	13.	1,11,3s ^a	2s	14	5,139-384,30
	14.	1,11,3s ²	1s	12	7,646-308,25
	15.	1s ² 3p	2p ^o	8	1,562-98,44
	16.	1s ² 2s ² 3p	2p ^o	6	2,268-62,29
	17.	1,11,3p	2p ^o	6	3,039-74,846
	18.	1,11,3s ² 3p	2p ^o	10	5,986-215,91
3p	19.	1,11,3s ² 3p ²	3p	10	8,151-230,5
	20.	1,11,3s ² 3p ³	4s ^o	10	10,486-244,4
	21.	1,11,3s ² 3p ⁴	3p	10	10,360-248,3
	22.	1,11,3s ² 3p ⁵	2p ^o	10	12,967-262,1
	23.	1,11,3s ² 3p ⁶	1s	10 ^b	15,759-321,2
	24.	1s ² 3d	2d	7	1,512-74,137
	25.	1s ² 2s ² 3d	2d	6	1,508-56,71
	26.	1,11,3d	2d	6	1,519-57,371
3d	27.	1,11,3s ² 3d	2d	6	1,966-63,902
	28.	1,11,3s ² 3p ⁶ 3d ^b	2d	8	24,760-224,5
	29.	1,11,3s ² 3p ⁶ 3d ²	3f	6	27,491-157
	30.	1,11,3s ² 3p ⁶ 3d ³	4f	6	29,310-162

I	2	3	4	5	6
31.	I, II, $3s^2 3p^6 3d^4$	$5D$	6	14,65-133	
32.	I, II, $3s^2 3p^6 3d^5$	$6S$	6	16,50-139	
33.	I, II, $3s^2 3p^6 3d^6$	$5D$	5	30,65I-134	
34.	I, II, $3s^2 3p^6 3d^7$	$4F$	4	33,50-108	
35.	I, II, $3s^2 3p^6 3d^8$	$3F$	4	17,06-82,6	
36.	I, II, $3s^2 3p^6 3d^9$	$2D$	3	18,168-59,4	
37.	I, II, $3s^2 3p^6 3d^{10}$	$1S$	6^6	20,292-192,8	

а) I, II -- обозначают полностью заполненные первый и второй электронные слои.

б) Опущено одно из промежуточных значений I_j .

в) Начиная с этой конфигурации первыми членами изоэлектронных рядов являются одно- или двукратнозаряженные положительные ионы.

вследствие чего коэффициенты перед более высокими степенями z различны для каждого подуровня терма. В уравнении (3) это обстоятельство полностью игнорируется и сохраняется лишь общий вид зависимости от z .

Параметризация уравнения (3) осуществлялась с использованием алгоритма и программы НКК, описанных в сообщении¹. Однако была изменена методика вычисления стандартных погрешностей искоемых параметров. В качестве последних принимались теперь стандартные отклонения $SX(J)$ поправок $DX(J)$ (см. обозначения в работе¹), полученных в результате решения задачи множественного линейного регрессионного анализа (МЛРА) при условии одновременного отыскания всех поправок $DX(J)$ (без исключения статистически незначимых величин $DX(J)$). Найденные таким путем условные стандартные погрешности обычно превышают соответствующие величины, определенные другими методами вследствие статистического эффекта "перекачки" (неортогональности).

В совместную обработку включалась совокупность данных, характеризующая заданным сочетанием квантовых чисел n и l для внешнего электрона (см. группы конфигураций в табл. I).

В целях установления возможных связей (численного равенства) между различными параметрами, ряд искомым был введен в виде аддитивных поправок к условно базовым искомым согласно схеме, описанной выше. При этом использовались предварительные результаты, приведенные в работе^I, а также полученные в рамках уравнения (3). Известно, что окончательный результат, полученный с использованием методики ННК, зависит в некоторой степени от исходного приближения. При варьировании исходных приближений все же достаточно четко устанавливались такие связи между искомыми, соблюдение которых не повышало значимо как общего стандартного отклонения описания, так и индивидуальных отклонений для нейтральных атомов (последний критерий считался нами наиболее существенным). Именно такие решения были акцептированы как окончательные результаты.

Сначала коэффициенты γ и δ отыскивались отдельно для каждой оболочки n_l , пользуясь представлениями искомым $\gamma_{2p} = \gamma_{2s} + X_j$, $\gamma_{3p} = \gamma_{3s} + X_j$, $\gamma_{3d} = \gamma_{3p} + X_j$ и т.д. Достаточно достоверно было установлено соблюдение равенств $\gamma_{2p} = \gamma_{2s}$, $\gamma_{3p} = \gamma_{3s}$, $\delta_{2p} = \delta_{2s}$ и $\delta_{3p} = \delta_{3s}$, в то же время как различия между значениями $\gamma_{3p} - \gamma_{3d}$ и $\delta_{3p} - \delta_{3d}$ оказались статистически значимыми. Имея в виду относительно малую надежность экспериментальных данных для группы $3d$ и добиваясь общей логической целостности модели, принудительно закреплялись равенства $\gamma_{3s} = \gamma_{3p} = \gamma_{3d} (= \gamma_3)$ и $\delta_{3s} = \delta_{3p} = \delta_{3d} (= \delta_3)$.

Предварительные результаты показали, что при обработке логарифмов величин I_j , в число значимо отклоняющихся точек входили преимущественно данные для нейтральных атомов и однозарядных ионов. В то же время соответствующие абсолютные отклонения оказывались достаточно малыми. Поэтому в ходе реализации окончательного варианта обработки данных значимо отклоняющиеся точки из обрабатываемой выборки не исключались.

Обсуждение результатов

Результаты параметризации уравнения (3) представлены в табл. 2. Они свидетельствуют о том, что простое одноэлектронное приближение, отражаемое уравнением (3), приводит к неожиданно точному описанию величин I_j для многоэлектронных атомов разной зарядности и разных электронных конфигураций. Об этом говорят статистические характеристики точности описания -- величины S и S_0 . При этом следует подчеркнуть, что основной вклад в величину S вносят отклонения для многозарядных ионов. Более низкие значения S , характеризующие результаты обработки в натуральном масштабе величин I_j , достигаются лишь за счет относительно больших погрешностей для атомов и малозарядных ионов.

Из полученных результатов вытекает соблюдение следующих равенств, обуславливающих сокращение общего числа параметров:

$$\sigma_{1s}^2 = \sigma_{2s}^2 = \sigma_{3s}^2 \quad (4)$$

$$\sigma_{2p(2s^2)} = 2\sigma_{2s}^2 \quad (5)$$

$$\sigma_{2p(1s^2)} = \sigma_{3p(1s^2)} \quad (6)$$

$$\sigma_{2p(2p)} = \sigma_{3p(3p)} \quad (7)$$

$$\sigma_{2p^2} = \sigma_{3p^2} \quad (8)$$

$$\sigma_{3d(1s^2)} = \sigma_{3d(2s^2)} = \sigma_{3d(2p^2)} = 2 \quad (9)$$

$$c_{1s(1s)} = c_{2s(1s)} = c_{3s(1s)} \quad (10)$$

$$c_{3s(2s)} = c_{3s(2p)} \quad (c_{3s(2s,p)}) \quad (11)$$

$$\gamma_{2s} = \gamma_{2p} \quad (\gamma_2) \quad (12)$$

$$\gamma_{3s} = \gamma_{3p} = \gamma_{3d} \quad (\gamma_3) \quad (13)$$

$$\delta_{2s} = \delta_{2p} \quad (\delta_2) \quad (14)$$

$$\delta_{3s} = \delta_{3p} = \delta_{3d} \quad (\delta_3) \quad (15)$$

Общее число независимых параметров $\sigma_{j(i)}$ сократилось с 24 (сообщение^I) до 16*, а число независимых величин $c_{j(f)}$

* Здесь не учтены параметры $\sigma_{2p(2s^2)}^{\uparrow\uparrow}$ и $\sigma_{3p(3s)}^{\uparrow\uparrow}$, фигурирующие в работе^I. В настоящей работе соответствующие электронные конфигурации были исключены из числа рассматриваемых.

Таблица 2

Результаты параметризации уравнения (3). Размерность $c_{j(r)}$, χ_n , δ_n и z -- эВ, размерность $b_{j(i)}$ -- эл. един. заряда

$j(i)^a$	$b_{j(i)}$	$c_{j(r)}$	χ_n, δ_n	s_o, s^{γ}	n^b
1	2	3	4	5	6
$1s^2$	$0,55122 \pm 0,00023$	$c_{1s(1s)} = 4,4196 \pm 0,0084$	$\chi_1 = 0$ $\delta_1 = 5,311 \cdot 10^{-5}$ $\pm 2,8 \cdot 10^{-7}$	$s_o = 5,35 \cdot 10^{-5}$ $s = 0,085$	19
$2s(1s^2)$ $2s^2$	$1,58589 \pm 0,00380$ $b_{2s^2} = b_{1s^2}$	$c_{2s(1s)} = c_{1s(1s)}$ $c_{2s(2s)} = 1,3034 \pm 0,1178$	$\chi_2 = 2,913 \cdot 10^{-3} \pm$ $\pm 4,63 \cdot 10^{-4}$ $\delta_2 = -1,039 \cdot 10^{-3} \pm$ $\pm 1,81 \cdot 10^{-4}$	$s_o = 0,0047$ $s = 1,069$	28
$2p(1s^2)$ $2p(2s^2)$ $2p(2p)$ $2p^2$	$1,94474 \pm 0,00362$ $1,10244 \pm 0,00046$ $0,60229 \pm 0,00355$ $0,92351 \pm 0,00600$	$c_{2p(s)} = 3,9152 \pm 0,0417$ $c_{2p(p)} = 3,4036 \pm 0,1074$	χ_2 δ_2	$s_o = 0,0076$ $s = 1,703$	86
$3s(1s^2)$ $3s(2s^2)$ $3s(2p^2)$ $3s^2$	$1,73867 \pm 0,00444$ $1,41771 \pm 0,00745$ $1,58275 \pm 0,00673$ $b_{3s^2} = b_{1s^2}$	$c_{3s(1s)} = c_{1s(1s)}$ $c_{3s(2s,p)} = 3,5795 \pm 0,0577$ $c_{3s(3s)} = 1,9168 \pm 0,1481$	$\chi_3 = 1,038 \cdot 10^{-3} \pm$ $\pm 2,66 \cdot 10^{-4}$ $\delta_3 = -2,904 \cdot 10^{-4} \pm$ $\pm 9,68 \cdot 10^{-5}$	$s_o = 0,0070$ $s = 0,721$	40

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6
$3p(1s^2)$	$\bar{b}_{3p(1s^2)} = \bar{b}_{2p(1s^2)}$	$c_{3p(s)} = 3,8026 \pm 0,0687$	χ_3	$s_0 = 0,0154$	80
$3p(2s^2)$	$1,58715 \pm 0,00978$	$c_{3p(p)} = 2,1032 \pm 0,1172$	δ_3	$s = 1,189$	
$3p(2p^2)$	$1,77161 \pm 0,00426$				
$3p(3s^2)$	$0,78601 \pm 0,01445$				
$3p(3p)$	$\bar{b}_{3p(3p)} = \bar{b}_{2p(2p)}$				
$3p^2$	$\bar{b}_{3p^2} = \bar{b}_{2p^2}$				
$3d(1s^2)$	2,0	$c_{3d(s)} = 1,3026 \pm 0,2892$	χ_3	$s_0 = 0,0269$	79
$3d(2s^2)$	2,0	$c_{3d(p)} = 4,2110 \pm 0,1454$	δ_3	$s = 1,352$	
$3d(2p^2)$	2,0	$c_{3d(d)} = 1,9000 \pm 0,5423$			
$3d(3s^2)$	$1,72323 \pm 0,04224$				
$3d(3p^2)$	$1,14880 \pm 0,03454$				
$3d(3d)$	$0,78360 \pm 0,02161$				
$3d^2$	1,0				

- а) В индексе констант \bar{b} скобки опущены, если два взаимодействующих электрона расположены на одной и той же орбитали.
- б) s -- стандартное отклонение в масштабе величин I_j , s_0 -- соответствующее этому стандартное отклонение в нормированном масштабе ($s_0 = s/\bar{b}$, где \bar{b}^2 -- дисперсия величины I_j). Стандартные отклонения в единицах $\ln I_j$ не приводятся.
- в) n -- число точек.

-- от I3 до II. Общее число коэффициентов перед более высокими степенями z^{\pm} не изменилось (6 и 3+3, соответственно). Видно, что некоторые из перечисленных равенств ((5) и (6)) имеют, скорее всего, случайный характер (с точки зрения внутренней логики модели) и непригодны для экстраполятивных выводов. Особый интерес представляют те соотношения, которым можно присваивать содержательный смысл. Находит подтверждение вывод¹ о независимости от главного квантового числа констант ϵ , характеризующих взаимодействие двух электронов, расположенных на одной и той же орбитали с данным значением l (соотношения (4) и (8)). Для окончательного доказательства справедливости аналогичного утверждения о значениях ϵ , характеризующих взаимодействие двух электронов на разных орбиталях одного и того же подслоя (равенство (7)), необходимо, по-видимому, дополнительное подтверждение с использованием данных для следующих электронных слоев. Во всяком случае, полученные здесь соотношения могут служить в качестве определенной отправной точки при конкретизации вида уравнения для более высоких электронных слоев.

Что касается коэффициентов χ_n и δ_n , то они отличаются от соответствующих аналогов в теории одноэлектронного атома как по абсолютной величине, так и по знаку перед членом, пропорциональном $z^4 \ln z$. Так, например, известно², что при $n = 2$ для водородоподобного атома суммарный коэффициент перед z^4 для уровня $^2s_{1/2}$ равен $5,229 \cdot 10^{-5}$ эВ, для уровня $^2p_{1/2}$ $5,665 \cdot 10^{-5}$ эВ и для уровня $^2p_{3/2}$ $1,128 \cdot 10^{-5}$ эВ. Для того же термина $^2s_{1/2}$ коэффициент перед величиной $z^4 \ln z$ равен $1,121 \cdot 10^{-6}$ эВ, а в уравнениях для Р-состояний этот член отсутствует. Эти числа имеют мало общего с величинами $\chi_2 = 2,913 \cdot 10^{-3}$ эВ и $\delta_2 = -1,039 \cdot 10^{-3}$ эВ из табл. 2. Следует также учитывать значительную неопределенность численных значений χ_n и δ_n , порожденную эффектом взаимной "перекачки", вызываемой высокой закоррелированностью шкал аргументов $z^{\pm 4}$ и $z^{\pm 4} \ln z^{\pm}$. Все это подтверждает, что для последних слагаемых в уравнении (3) следует рассматривать

лишь в качестве формальных дополнительных членов, позволяющих повышать точность описания наблюдаемых данных. Поэтому замену члена $\delta z^{\pm 4}$ в уравнении (2) на слагаемые, пропорциональные $z^{\pm 4}$ и $z^{\pm 4} \ln z^{\pm 4}$, присутствующие в уравнении (3), не следует комментировать исходя из какого-либо смыслового аспекта этих слагаемых.

Обработка данных в логарифмическом масштабе величины I_j обеспечивает в общем сравнительно малые абсолютные отклонения для атомов и малозарядных ионов, с постепенным их ростом при увеличении значений I_j . Все же высокая абсолютная точность описания атомов и однократно заряженных положительных ионов достигается не во всех случаях. Для основных состояний атомов получены следующие численные значения отклонений* (в эВ):

He	0,000 (-0,031)	Na	0,024 (0,426)
Li	-0,046 (0,034)	Mg	-0,008 (0,564)
Be	-0,093 (0,041)	Al	0,077 (0,003)
B	-0,041 (0,010)	Si	0,083 (0,233)
C	0,032 (0,195)	P	-0,046 (0,295)
N	0,004 (0,315)	S	0,186 (0,255)
O	-0,242 (-0,346)	Cl	0,037 (0,259)
F	0,035 (0,001)	Ar	-0,236 (0,106)
Ne	0,230 (0,336)		

В скобках указаны значения, соответствующие уравнению (2). Видно, что максимальное абсолютное отклонение для атомов II периода уменьшается от 0,346 до 0,242 эВ и III периода от 0,564 до 0,236 эВ. Соответствующее среднеквадратичное значение уменьшается от 0,269 до 0,121. Наибольшие отклонения наблюдаются для атомов O, Ne, S и Ar. Однако отсутствуют статистические основания для какой-либо содержательной интерпретации этих отклонений. Ни одно из них не превышает

* Разности между экспериментальной и вычисленной величинами.

критического значения (0,256) по Стъденту на уровне риска 0,05. Кроме того, общее распределение отклонений удовлетворяет критериям нормального статистического распределения*.

Следует отметить, что на точность описания нейтральных атомов мало влияет существенное ограничение выборки обрабатываемых данных за счет опускания последних для высокоионизованных атомов. Это является следствием высокой степени устойчивости решения -- изменения в величинах $\sigma_{j(i)}$ и $\sigma_{j(f)}$, обусловленные названным сокращением выборки данных, в общем, незначительны. Более существенные изменения претерпевают величины χ_n и σ_n (при этом для $n = 2$ и $n = 3$ получается $\sigma_n = 0$), однако, с точки зрения адекватности описания нейтральных атомов это имеет малое значение.

При достаточно адекватном описании потенциалов ионизации I_j атомов и положительных ионов, уравнение (3) не приводит, в общем, к удовлетворительному описанию соответствующих экспериментальных величин для отрицательных ионов, т.е. значений сродства атомов к электрону (ЕА). Это видно из сопоставления вычисленных согласно этому уравнению, и рекомендованных в справочнике⁶ экспериментальных значений ЕА для устойчивых отрицательных ионов (экспериментальные значения в эВ приведены в скобках):

$H^-(^1S)$	0,755 (0,754)	$Na^-(^1S)$	-0,670 (0,548)
$Li^-(^1S)$	0,723 (0,609)	$Al^-(^3P)$	-0,928 (0,5)
$B^-(^3P)$	-0,143 (0,3)	$Si^-(^4S)$	0,398 (1,394)
$C^-(^4S)$	0,761 (1,27)	$P^-(^3P)$	-0,180 (0,77)
$O^-(^2P)$	0,747 (1,465)	$S^-(^2P)$	1,431 (2,077)
$F^-(^1S)$	2,279 (3,400)	$Cl^-(^1S)$	3,348 (3,62)

* Принимая обозначения из книги⁵ (стр. 28 и 29), показатель $|SAO/S - 0,7979| - 0,4/\sqrt{n} = 0,0106$, несмещенные оценки показателей асимметрии $G_1 = -0,084$ (ср. квадратное отклонение = 0,55) и эксцесса $G_2 = 0,233$ (ср. квадратное отклонение = 1,06). $S = 0,121$ -- среднеквадратичное значение отклонений, $n = 17$ -- общее их число. Лишь первый из этих показателей формально указывает на незначительное отклонение от нормальности распределения.

Видно, что для H^- и Li^- достигается хорошее совпадение вычисленных и экспериментальных значений ЕА. Для остальных ионов уравнение (3) систематически недооценивает наблюдаемые величины. Поскольку включение в выборку обрабатываемых данных экспериментальных значений ЕА не приводит к устранению названного недостатка модели, нами были сделаны некоторые попытки дальнейшего усложнения вида уравнения (3)*. Однако пока нам не удалось достичь при этом положительного результата.

Величины параметров уравнения (3), приведенные в табл.2, могут быть использованы в целях построения водородоподобного базиса для квантовохимических расчетов в рамках методов *ab initio*, ППДП/2 и других⁸. Предполагаемыми возможными преимуществами этого базиса являются учет корреляционной энергии для взаимодействия электронов около одного и того же ядра и учет электронных заселенностей АО при вычислении эффективных зарядов ядер и потенциала неэкранирующего межэлектронного взаимодействия. Нами начато исследование результатов использования такого базиса в квантово-химических расчетах молекул.

Литература

1. Р.А. Лейнбок, В.А. Пальм, этот журнал, 20, 365(1983).
2. а) М.А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. Физматгиз. М., 1962, стр. 185.
б) Там же, стр. 190--191.
3. CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 61st ed., 1980.
4. А.Р. Стриганов, Г.А. Одинцова. Таблицы спектральных линий атомов и ионов. Справочник. Энергоиздат, М., 1982.
5. Е.Н. Львовский. Статистические методы построения эмпирических формул. "Высшая школа". М., 1982.
6. А.А. Радциг, Б.М. Смирнов. Справочник по атомной и молекулярной физике. Атомиздат. М., 1980.

* Были введены дополнительные члены разного вида, обратно пропорциональные z^* в первой и более высокой степени⁷.

7. Б.М. Смирнов. Отрицательные ионы. Атомиздат. М., 1978, стр. 15.
8. В.А. Пальм, этот журнал, 13, 131 (1976).

ВЛИЯНИЕ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА E_T -ПАРАМЕТРЫ НЕКОТОРЫХ НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

И.А. Коппель, Ю.Б. Коппель, В.О. Пихл
Лаборатория химической кинетики и катализа
Тартуского госуниверситета, г. Тарту, 202400 Эст. ССР

Поступило 29 марта 1984 г.

Изучено влияние природы и концентрации некоторых солей (Bu_4NBr , Me_4NCl , Me_4NClO_4 , Et_4NClO_4 , Bu_4NClO_4 , KBr , $NaClO_4$, $NaCl$, $CsCl$) на E_T -параметры полярных неводных растворителей диметилсульфоксида и метанола. В среде неполярного апротонного растворителя бензола исследовано влияние концентрации двух солей — Bu_4NBr и Bu_4NClO_4 — на поведение длинноволнового максимума поглощения пиридиний- N -фенол бетаина. Определены также E_T -величины растворов некоторых солей в бинарных системах типа $MeOH$ — вода, $t-BuOH$ — $DMCO$ и $t-BuOH-MeCN$.

Установлено, что большинство рассмотренных солей, независимо от их химической природы, увеличивает энергию E_T спектрального $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода N -фенол-пиридиний бетаина в среде $DMCO$.

Указанному заключению, видимо, не противоречат и результаты исследования солевых эффектов в среде метанола, в то время, как в аполярном апротонном растворителе, бензоле, преобладают эффекты комплексообразования между бетаионоподобным краси-

телом и четвертичными аммониевыми солями (Bu_4NBr и Bu_4NClO_4).

Ранее^I нами изучалось влияние природы и концентрации на E_T -параметры растворов некоторых сильных электролитов в воде и в водном метаноле. Было, в частности, установлено, что поведение растворов неорганических солей в этих системах в принципе отличается от такового в водных растворах четвертичных аммониевых солей (Bu_4NBr , Me_4NCl). Высказано предположение, что различное направление действия солей указанных классов в значительной мере связано с различиями в их влиянии на структуру воды (укрепление или разрушение последней). Настоящая работа предпринята с целью расширения исследования влияния неорганических и четвертичных алкиламмониевых солей на E_T -параметры некоторых различных по своей природе и сольватирующей способности неводных растворителей (DMCO , метанол, бензол).

Экспериментальная часть

Методика определения E_T -параметров описана в наших более ранних публикациях¹⁻⁻². Использовался тот самый образец N-фенол-пиридиний бетаина, что и в указанных работах.

Тетраметил- и тетрабутиламмоний перхлораты синтезировались из 10% растворов хлорной кислоты и соответствующей четвертичной гидроокиси и многократно перекристаллизовывались из горячих водных растворов. Bu_4NBr повторно перекристаллизовывали из смеси этилацетата и сухого этилового эфира^{1, 3, 4}. При этом, в согласии с работой⁴ найдено, что некоторые свойства растворов тщательно очищенного Bu_4NBr весьма кардинально⁺ отличаются от таковых, свойственных растворам неочищенной соли.

Результаты изучения влияния природы и концентрации раз-

⁺В частности, величина λ_{max} красителя N-фенолпиридиний бетаина в DMCO может, в зависимости от концентрации и степени чистоты этой соли, меняться на 100--150 нм.

личных по своей природе электролитов на энергии E_T $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода длинноволнового максимума пиридиний- *p*-фенол-бета-ина в среде диметилсульфоксида и метанола приведены в таблицах 1 и 2 и изображены на рис. 1 и 2.

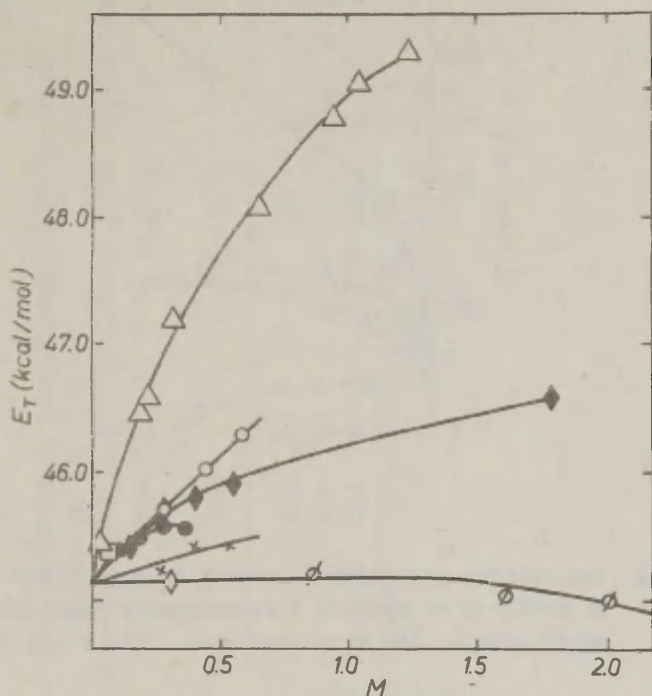


Рис. 1. Зависимость галохромных сдвигов E_T -параметров в среде ДМСО от природы и концентрации различных электролитов. Δ - NaClO_4 , \circ - Me_4NClO_4 , \square - NaCl , \bullet - KBr , \blacklozenge - Et_4NClO_4 , \times - Bu_4NClO_4 , \diamond - Me_4NCl , \emptyset - Bu_4NBr .

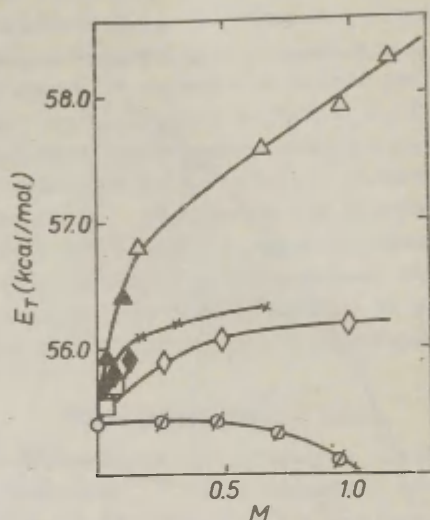


Рис. 2. Зависимость галохромных сдвигов E_T -параметров в среде метанола от природы и концентрации различных электролитов. Для обозначений см. Рис. I. ▲ — CsCl

Для сравнения как с предыдущей работой, так и с настоящими результатами определены и E_T -величины для некоторых водных или водно-органических сред (Me_4NClO_4 и Bu_4NClO_4 в водном метаноле, Bu_4NBr в водном ДМСО). Соответствующие данные приведены в сносках к табл. I и 2⁺.

⁺ Определен также E_T -параметр для 20% (по весу) Bu_4NOH , который оказался равным 56.7 ккал/моль.

Таблица I

Зависимость E_T -параметров от природы и концентрации некоторых солей
в ДМСО при 25°C^a

=====														
NaClO ₄				Me ₄ NC1O ₄				Et ₄ NC1O ₄			Me ₄ NCl			
M	λ_{\max}	E_T		M	λ_{\max}	E_T		M	λ_{\max}	E_T		M	λ_{\max}	E_T
<hr/>														
I.	0	634	45.1	I.	0	634	45.1	I.	0	634	45.1	I.	0	634 45.1
2.	0.19	615	46.5	2.	0.289	626	45.7	2.	0.142	630	45.4	2.	0.30	634 45.1
3.	0.22	614	46.6	3.	0.428	621	46.0	3.	0.275	626	45.7			
4.	0.31	606	47.2	4.	0.575	618	46.3	4.	0.402	624	45.8			
5.	0.65	594	48.1					5.	0.553	622.5	45.9			
6.	0.94	586	48.8					6.	1.79	614	46.6			
7.	1.05	582	49.1											
8.	1.12	582	49.1											
9.	1.24	580	49.3											

Продолжение таблицы I

Bu ₄ NC1O ₄				Bu ₄ NBr				NaCl				KBr			
М	λ _{max}	E _T		М	λ _{max}	E _T		М	λ _{max}	E _T		М	λ _{max}	E _T	
1.	0	634	45.1	1.	0	634	45.1	1.	0	634	45.1	1.	0	634	45.1
2.	0.27	632	45.2	2.	0.85	632	45.2	2. насыщ. раствор	627	45.6	2.	0.093	630	45.4	
3.	0.40	630	45.4	3.	1.35	634	45.1				3.	0.182	628.5	45.5	
4.	0.53	630	45.4	4.	1.58	635	45.0				4.	0.27	627	45.6	
				5.	1.98	637	44.9				5.	0.36	628	45.5	
												6.	насыщ.	619	46.2
													раств.		

а -- В смеси ДМСО с *t*-BuOH ($N_{\text{ROH}} = 0.49$) $E_T = 49.5$ ккал/моль, а в 0.73 М растворе Bu₄NBr в этой смеси $E_T = 46.9$ ккал/моль. В бинарной смеси *t*-BuOH-MeCN ($N_{\text{ROH}} = 0.40$) $E_T = 47.4$ ккал/моль, а в 0.7 М растворе Bu₄NBr в указанном смешанном растворителе $E_T = 47.5$ ккал/моль. В водном ($N_{\text{HOH}} = 0.504$) ДМСО ($E_T = 50.0$ ккал/моль) в присутствии добавок Bu₄NBr по аналогии с чистой водой и водным метанолом (см. 1,2) наблюдается значительный красный сдвиг максимума длинноволновой полосы поглощения красителя-бетаина (в 0.315 М растворе $E_T = 46.1$ ккал/моль).

Таблица 2

Зависимость E_T -параметров от природы и концентрации некоторых солей
в метаноле при 25°C

NaClO_4			$\text{Bu}_4\text{NClO}_4^a$			Me_4NCl			NaCl^b		
M	λ_{\max}	E_T	M	λ_{\max}	E_T	M	λ_{\max}	E_T	M	λ_{\max}	E_T
1. 0	516	55.4	1. 0	516	55.4	1. 0	516	55.4	1. 0	516	55.4
2. 0.34	503	56.8	2. 0.03	512	55.8	2. 0.26	511	55.9	2. 0.029	514.5	55.6
3. 0.65	496	57.6	3. 0.06	511	55.9	3. 0.49	510	56.1	3. 0.056	513	55.7
4. 0.97	494	57.9	4. 0.17	510	56.1	4. 0.99	509	56.2			
5. 1.30	490	58.3	5. 0.32	509	56.2						
			6. 0.66	508	56.3						

Продолжение таблицы 2

N	Bu ₄ NBr			M	Me ₄ NClO ₄ ^B			M	Et ₄ NClO ₄		
	λ_{\max}	E_T			λ_{\max}	E_T			λ_{\max}	E_T	
1.	0	5I6	55.4	1.	0	5I6	55.4	1.	0	5I5	55.5
2.	0.25	5I6	55.4	2.	насыщ. раствор	5I6	55.4	2.	0.027	5I3	55.7
3.	0.47	5I6	55.4					3.	0.058	5I2	55.8
4.	0.69	5I7	55.3					4.	0.087	5I0	56.1
5.	0.94	5I9	55.1					5.	0.118	5I1	55.9

а -- В насыщенном водно-метанольном ($N_{\text{MeOH}} = 0.238$) растворе этой соли $E_T = 58.9$, в то время как без присутствия Bu₄NClO₄ $E_T = 59.1$ ккал/моль.

б -- В насыщенном растворе C₆H₅Cl ($M \leq 0.1$) $\lambda_{\max} = 507$ нм и $E_T = 56.4$ ккал/моль, а при $M = 0.05$ $E_T = 55.9$ ккал/моль.

в -- В водно-метанольном ($N_{\text{MeOH}} = 0.238$) растворе этой соли при $M = 0.366$ $E_T = 59.3$ ккал/моль, при $M = 0.0556$ $E_T = 59.3$ ккал/моль (при $M = 0$ $E_T = 59.1$ ккал/моль).

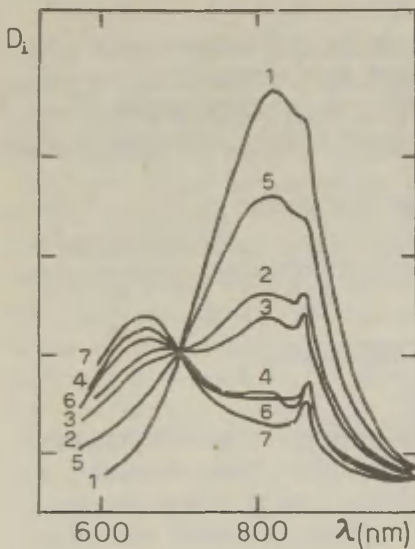


Рис. 3.

Влияние добавок Bu_4NBr на длинноволновый максимум $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода N-фенол-пиридиний-бетаина в среде бензола при 25°C . Компенсационная кювета с холостым раствором в данном эксперименте не использовалась и побочная полоса поглощения при $\lambda_{\text{max}} = 860$ нм принадлежит растворителю. Применялись следующие концентрации соли (в моль/л): 1--0.0; 5--0.00081; 2--0.00161; 3--0.0024; 6--0.0054; 4--0.0061; 7--0.0095.

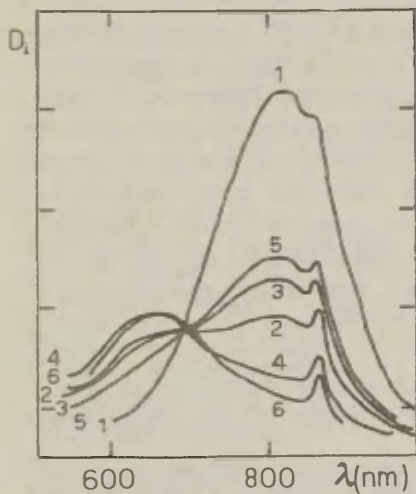


Рис. 4.

Влияние добавок Bu_4NClO_4 на длинноволновый максимум $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода N-фенол-пиридиний-бетаина в среде бензола при 25°C . Побочный максимум при $\lambda_{\text{max}} = 860$ нм принадлежит бензолу (см. рис. 3). Применялись следующие концентрации соли (в моль/л): 1--0.0; 5--0.00064; 3--0.00073; 2--0.0014; 4--0.0035; 6--0.0092.

Проведены и предварительные полуколичественные опыты по изучению влияния концентрации двух четвертичных аммониевых солей — Bu_4NBr и Bu_4NClO_4 — на длинноволновый $\pi \rightarrow \pi^*$ переход пиридиний- N -фенолбетаина в среде неполярного аprotонного растворителя бензола.

Типичное поведение спектра поглощения указанного красителя-бетаина в длинноволновой области в зависимости от концентрации соответствующих четвертичных аммониевых солей отражено на рис. 3 и 4⁺.

Обсуждение результатов

I. Диметилсульфоксид и метанол.

Сравнение материала из таблиц I и 2 с соответствующими данными из нашей предыдущей работы¹ (см. также рисунки I и 2) показывает, что как качественная, так и количественная сторона влияния концентрации и природы различных электролитов на E_T -параметры неводных (ДМСО и метанол) и водных (или водноорганических) растворителей различаются друг от друга весьма существенно. Действительно, из рисунков I и 2 видно, что в отличие от сред последнего типа как в диполярном аprotонном (ДМСО), так и в полярном протонном (метанол) растворителе практически все без исключения соли вызывают увеличение энергии длинноволнового $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода пиридиний- N -фенолбетаина, что эквивалентно повышению эффективной брутто-полярности среды. В свете вполне вероятного предположения о незначительном и монотонном относительном изменении факторов полярности и поляризуемости указанных сред под влиянием возрастающих концентраций добавок солей последнее практически равносильно утверждению, что повышение E_T -параметров, по крайней мере, формально связано с увеличением специфической сольватирующей способности (электрофильности?) среды (см. также I, 2).

Как и в случае водных и водно-метанольных ($\text{N}_{\text{MeOH}} = 0.218$) растворов², наибольший удельный (в одномольном ра-

* Более подробный анализ влияния солевых эффектов на спектры поглощения пиридиний- N -фенол бетаина в среде бензола будет проведен в одной из последующих публикаций.

створе соли) эффект увеличения E_T величин характерен для NaClO_4 , где величина $\Delta E_T = E_T(M = 1) - E_T(M = 0)$ равна в среде ДМСО 3.8 ккал/моль и в метаноле 2.6 ккал/моль. Обе эти величины значительно больше соответствующего значения ΔE_T для водно-метанольного раствора NaClO_4 (+1.8 ккал/моль). Значительно меньше по сравнению с растворами NaClO_4 увеличивается брутто-полярность среды под влиянием добавок тетраалкиламмониевых перхлоратов. Так, в среде ДМСО монотонный спад способности добавляемой соли повысить E_T -параметр сопряжено с постепенным увеличением размеров четвертичного аммониевого катиона (в 0.5 М растворе увеличение величин E_T для Me_4NClO_4 составляет 1.2 ккал/моль, для Et_4NClO_4 0.8 ккал/моль и для Bu_4NClO_4 только 0.3 ккал/моль). В метаноле добавки Bu_4NClO_4 проявляют несколько более значительный эффект, увеличивая в 0.5 М растворе величину E_T , по сравнению с чистым спиртом на 0.8 ккал/моль*. Сравнимый эффект оказывают и добавки Et_4NClO_4 в этой же среде.

Растворимость хлоридов NaCl и CsCl в обеих средах довольно низка и поэтому полученные для этих солей величины E_T страдают некоторой неопределенностью^{жж}. Тем не менее ясно, что в обоих случаях проявляется отчетливый гипсохромный сдвиг длинноволнового максимума красителя бетайна.

Умеренный синий сдвиг максимума поглощения вызывают и добавки KBr к ДМСО (~ 0.5 ккал/моль⁺ в 0.5 М растворе KBr).

В воде и в водном метаноле добавки Bu_4NBr вызвали² весьма значительное падение параметра брутто-полярности среды

* В насыщенном растворе этой соли в водно-метанольном растворе ($N_{\text{MeOH}} = 0.238$) наблюдается весьма слабый bathochромный сдвиг величин λ_{max} полос поглощения бетайна-красителя

жж Указанные в таблицах I и 2 концентрации этих солей соответствуют взвешенному исходному количеству соли: не сделано попытки определить их точные истинные концентрации путем argentометрического титрования или другими способами.

† Напомним, что в водно-метанольном ($N_{\text{MeOH}} = 0.218$) растворе эта величина не превышает 0.1+0.2 ккал/моль.

E_T (в одномолярном водном растворе $\Delta E_T = -8.1$ ккал/моль, а в соответствующем водно-метанольном растворе $\Delta E_T = -4.0$ ккал/моль) главным образом вследствие их структуроукрепляющего влияния на трехмерный каркас молекул воды. Структура растворов ДМСО определяется главным образом диполь-дипольной ассоциацией высокополярных молекул этого дипольного апротонного растворителя в длинные нитевидные цепи⁶. Не исключена и ассоциация диполей с образованием ассоциатов типа $a^+ \cdots b^-$. В обоих случаях вряд ли следует ожидать про-

$b^- \cdots a^+$ явления собственного водным растворам Bu_4NBr структуроукрепляющего эффекта. Для метанольного раствора это предположение, видимо, не является столь очевидным. Как видно из рисунков 1 и 2, в случае ДМСО и метанола в этих же условиях (одномолярный раствор), батохромный сдвиг максимума $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода бетаина-красителя либо вообще отсутствует ($\Delta E_T = 0$), либо лишь слегка превышает ошибки измерения E_T -параметров (в MeOH при 1.0 M Bu_4NBr $\Delta E_T = -0.3$ ккал/моль).

К сожалению, результаты настоящей работы мало говорят о природе сольватационных взаимодействий, ответственных за проявление в большинстве рассмотренных случаях гипсохромных сдвигов $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода пиридиний- N-фенолбетаина под влиянием добавок различных электролитов. Относительная стабилизация высокополярного и довольно высокоосновного исходного (невозбужденного) состояния этого перехода может, в принципе произойти как по механизму специфической, так и неспецифической сольватации. В первом случае, кроме взаимодействия красителя-бетаина с молекулами ДМСО или метанола, может иметь место образование сольватационных комплексов между красителем-фенолятом и частицами электролита. Последние могут находиться либо в виде ионных пар E^+N^- или их более сложных ассоциатов, либо в виде свободных ионов E^+ и N^- (где E^+ — катион, N^- — анион). Естественно, что могут образоваться как т.н. линейные комплексы (типа $a^+ \cdots b^- \cdots E^+N^-$) (где $a^+ \cdots b^-$ обозначает дипольную частицу красителя), так и циклические ассоциаты типа $a^+ \cdots b^- \cdots N^- \cdots E^+$.

ассоциаты могут образоваться и между красителем и диполярным апротонным растворителем ДМСО (в среде MeOH, видимо, преобладают комплексы типа $a^+ \cdot b^-(НОМе)_n$). Другими словами, по мере добавления солей к полярному неводному растворителю происходит пересольватация сольватов красителя еще более полярными (электрофильными) частицами электролита. В случае добавок четвертичных аммониевых солей вряд ли можно отрицать возможность образования ассоциатов между красителем и солью посредством гидрофобных взаимодействий (см. ниже).

Нам не известны данные по зависимости диэлектрической проницаемости ДМСО и метанола от природы и концентрации добавок электролитов. Поэтому трудно даже высказать предположение о возможном направлении действия эффектов неспецифической сольватирующей способности (в частности — полярности) их солевых растворов на энергию спектрального $\pi \rightarrow \pi^*$ переноса красителя-бетаина. Заканчивая рассмотрение влияния галохромных эффектов на E_T -параметры полярных неводных растворителей, можно отметить (см. сноску а к табл. I), что в смеси ДМСО с t -BuOH ($N_{ROH} = 0.49$) Bu_4NBr действительно вызывает ощутимый красный сдвиг длинноволнового максимума

$\pi \rightarrow \pi^*$ перехода. В то же время такой эффект отсутствует в бинарной смеси ацетонитрила с t -BuOH ($N_{ROH} = 0.40$). В свете того, что влияние обеих указанных чистых (без добавок солей) бинарных систем на E_T -параметр качественно одинаковый (их брутто-полярности больше, чем у соответствующих отдельно взятых компонент смесей)¹, разные галохромные эффекты Bu_4NBr на E_T -величины трудно осязными. В свою очередь, по аналогии с водным метанолом¹ и бинарной смесью ДМСО- t -BuOH в водном ДМСО ($N_{ROH} = 0.504$) добавки Bu_4NBr опять-таки приводят к значительному уменьшению (почти 4 ккал/моль) брутто-полярности этого смешанного растворителя (ср. с работой²).

2. Добавки Bu_4NBr и Bu_4NClO_4 к бензолу

В случае всех выше рассмотренных высокополярных невод-

ных, водных и водно-органических растворителей (см. также работу²) варьирование концентрации и природы добавок солей вызывает лишь "обыкновенный" сольватохромный (галохромный) сдвиг длинноволнового максимума $\pi \longrightarrow \pi^*$ перехода N-фенол-пиридиний бетаина и не влияет на качественный вид (наличие, число и характер максимумов и т.д.) спектра поглощения этого красителя.

Однако, как видно из рисунков 3 и 4, влияние добавок четвертичных аммониевых солей Bu_4NClO_4 и Bu_4NBr к неполярному ($\epsilon = 2.2$) апротонному растворителю бензолу носит в принципе другой характер, который свидетельствует о наличии равновесия сильного комплексообразования между красителем-бетаином и тетраалкиламмониевыми солями в этой среде⁺.

Вполне отчетливо видно, что при увеличении концентрации этих четвертичных солей происходит постепенное превращение свободного (т.е. сольватированного преимущественно по механизму неспецифической сольватации лишь молекулами бензола) бетаина в его комплекс с солью. Этому процессу на рисунках 3 и 4 соответствует сопровождающее повышение концентрации соли постепенное уменьшение интенсивности полосы поглощения при $\lambda_{\text{max}} \approx 820 \text{ нм}$ (чистый бензол)^{2, 7} вплоть до полного исчезновения последней и появление нового, значительно более коротковолнового ($\lambda_{\text{max}} = 655\text{--}660 \text{ нм}$) максимума, соответствующего комплексу (аддукта) красителя-бетаина с четвертичной аммониевой солью.

Как показывают рисунки 3 и 4, зависимости оптических плотностей D_1 от длины волны при постепенном варьировании концентрации соли (концентрация индикатора-красителя зафиксирована) характеризуются и наличием четко выраженной изобестической точки при $\lambda \approx 700 \text{ нм}$.

Видно, что переход индикатора красителя в комплекс с указанными солями сопровождается весьма ощутимым увеличением энергии его спектрального возбуждения путем $\pi \longrightarrow \pi^*$

⁺ Растворимость неорганических солей в среде бензола слишком низка для изучения этой проблемы.

перехода ($E_T \approx 44$ ккал/моль для комплекса и 34.5 ккал/моль для свободного индикатора^I в среде бензола). При этом положение максимума поглощения комплекса зависит лишь довольно слабо как от природы анионной части (Br^- или ClO_4^-) соли⁺, так и от концентрации электролита.

С другой стороны, проведенный нами оценочный расчет констант равновесия ассоциации между красителем и четвертичной аммониевой солью показывает, что способность перхлората тетрабутиламмония к образованию ассоциата с пиридиний- N-фенол-бетаином несколько выше, чем у соответствующего бромистого тетрабутиламмония ($\log K_{\text{асс}}$, соответственно $3,3 \pm 0,2$ и $2,8 \pm 0,1$). Механизм воздействия четвертичных аммониевых солей на состояние пиридиний- N-фенол-бетаина в среде бензола, является, видимо, еще более сложным, чем в случае галохромных эффектов в полярных водных и неводных растворителях.

Скорее всего он, в первую очередь, сводится к взаимодействию высокополярного дипольного (с $\mu = 14,6\text{D}$ красителя с такими же полярными частицами (ионными парами) электролита (по данным⁸ дипольные моменты Bu_4NBr и Bu_4NClO_4 в бензоле равны, соответственно, 11,6 и 14,1 D) посредством ассоциации диполей с образованием линейных или циклических ассоциатов (см. выше). Наряду с чисто электростатическим взаимодействием существенную роль здесь должны играть и гидрофобные взаимодействия между красителем-бетаином и тетраалкиламмониевой солью.

На эти специфические взаимодействия между красителем и электролитом, по всей видимости, налагаются и эффекты, связанные с влиянием концентрации соли на неспецифическую сольватирующую способность (полярность) самого бензола. Действительно, из данных работ⁸⁻⁻¹⁰ явствует, что добавки умеренных количеств различных третичных и четвертичных аммониевых солей к бензолу вызывают уже довольно значительное увеличение

⁺ λ_{max} для насыщенного раствора Bu_4NClO_4 составляет около 650 нм, в то время как λ_{max} для Bu_4NBr несколько больше (са 658--660 нм).

его диэлектрической проницаемости (напр., в ~ 0.1 М растворе $\text{изо-C}_5\text{H}_{11}\text{I}$)₄ NSCN в C_6H_6 ^{8,9} $\epsilon = 3.60$ и т.д.). Стабилизируя по механизму неспецифической сольватации высокополярное исходное состояние $\pi \longrightarrow \pi^*$ перехода красителя-бетаина это должно, с одной стороны, вызвать некоторое увеличение величины E_T . С другой стороны, увеличение макроскопической диэлектрической проницаемости растворителя должно привести и к противодействующему этому уменьшению интенсивности электростатических взаимодействий между ионной парой соли и красителем бетаином.

Судя по конечному результату над последним (значительный сдвиг E_T -величины) явно доминируют эффекты комплексообразования и увеличения неспецифической сольватирующей способности среды. Это отчасти отражается и в факте, что энергия спектрального перехода, соответствующего $\pi \longrightarrow \pi^*$ переходу в молекуле красителя-бетаина, находящегося в комплексе с четвертичной аммониевой солью практически совпадает с таковой для диполярных апротонных растворителей (DMCO , MeCN , MeNO_2)^{2,7} и чистых расплавленных солей ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COON}(\text{n-HeX})_4$, Bu_4NBr)^{2,7}.

Литература

1. И.А. Коппель, Д.Б. Коппель, этот журнал, 21, 106 (1984).
2. И.А. Коппель, Д.Б. Коппель, там же, 20, 513, 536 (1983).
3. J. Steigman, D. Sussman, J. Am. Chem. Soc., 89, 6400, 6406 (1967).
4. J.E. Mayrath, R.H. Wood, J. Chem. Thermodynamics, 15, 625 (1983).
5. I.A. Koppel, V.A. Palm, в книге N.B. Chapman, J. Shorter (Eds.), Advances in LFER, глава 5, стр. 203, Plenum, New York, 1972.
6. D. Martin, H. Hanthal, Dimethylsulfoxid, Berlin, 1971.
7. C. Reichardt, Solvent Effects in Organic Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1979.
8. К.П. Мищенко, Г.М. Полторацкий. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Лен., Химия 1968.

9. C.A. Sparks, J. Am. Chem. Soc., 93, 195(1971).
10. C. Klotz, S. Palik, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 79, 2377(1983).

УДК 541.133

СТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

I ВВЕДЕНИЕ

М.М. Карельсон

Лаборатория химической кинетики и катализа,
Тартуский государственный университет, г. Тарту,
ул. Кингиссепа 16, Эстонская ССР, 202400

Поступило 23 мая 1984 г.

В данной работе предложена теория растворов электролитов, где рассмотрено отдельно физически независимые межионные взаимодействия и взаимодействие между ионами и молекулами растворителя. Сделана предварительная экспериментальная проверка теорий на базе концентрационных зависимостей коэффициентов активности растворов электролитов. Также обсуждены пределы применимости теории.

I Введение

Теоретическое описание свойств растворов сильных электролитов оставалась важной проблемой для многих физико-химиков в течение долгого времени после появления теории электролитической диссоциации Аррхениуса¹⁻⁻⁷. Десятилетия множество теоретических подходов, предложенных различными авторами, исходили из хорошо известной электростатической теории Дебая-Гюккеля^{8, 9}. Однако математическая структура последнего ограничивает его применимость только предельно разбавленными растворами. В результате детальной критики, опубликованной в последние годы, пределы применимости теории Дебая-Гюккеля перенесены к таким разбавлениям, как 10^{-3} м^{10, 11} или даже

10^{-7} M^{12} . Поэтому в целях сохранения возможности четкой интерпретации данных, во многих экспериментальных работах исследовались именно столь разбавленные растворы, лишь незначительно варьируя при этом концентрацию электролита. Такой подход может служить в качестве отрицательного примера влияния теории на планирование эксперимента.

Однако потребности решения различных химических проблем остро подняли вопрос о построении моделей, работающих в широком интервале концентраций растворов электролитов. Во многих случаях это сделано путем добавления эмпирических или полуэмпирических составляющих предельному закону Дебая-Гюккеля. Эти составляющие должны, по идее, учитывать разные возможные эффекты, кроме межионного электростатического взаимодействия в растворах электролитов. К таким относятся учет конечных размеров ионов и более сложные эффекты их твердой сердцевин¹³⁻⁻¹⁵, дегидратация ионов¹⁶ в растворах, диэлектрическое насыщение растворителя вблизи каждого иона^{13, 17--18} и т.д. Такие расширенные теоретические уравнения часто недостаточно обоснованы именно вследствие неправильного использования исходной модели Дебая-Гюккеля-Милнера для более концентрированных растворов. Действительно, нетрудно показать, что уже при умеренных концентрациях электролита в растворе эта модель приводит к абсурдным результатам. Например, число противоионов, находящихся в непосредственном контакте с данным центральным ионом в 0,5 М растворе 2 : 2-электролита, равно около 50, если вычислить эту величину из распределения заряда по статистике Максвелла-Больцмана, применяемого в теории Дебая-Гюккеля. В то же время геометрически максимально возможное число ближайших соседей для данного сферического иона равно только 12, при условии максимально плотной упаковки. Следовательно, такие лишние содержания выводы делают бессмысленными любые рассуждения о "реальных" величинах ионов в растворе, основанные на расширенных вариантах теории Дебая-Гюккеля.

В данной работе предложена комбинированная модель растворов электролитов, базирующаяся на их структурных особенностях. Также осуществлена предварительная проверка этой моде-

ли на основе экспериментальных данных концентрационных зависимостей коэффициентов активности различных электролитов. Из экспериментальных данных по рентгеновскому^{19, 20} и нейтронному²¹⁻⁻²³ рассеянию, а также по результатам численного моделирования методами молекулярной динамики и Монте-Карло²⁴⁻⁻²⁷ хорошо установлена регулярность структуры жидкостей и растворов. В растворах электролитов можно различать два типа структур в распределении частиц. Во-первых, благодаря дальнедействующим электростатическим силам между ионами существует регулярность в их статистическом среднем распределении. Во-вторых, растворитель имеет свою внутреннюю, статистически среднюю структуру, которая может быть изменена частицами растворенного вещества, в том числе ионами. В соответствии с этой картиной, мы постулируем существование двух формально независимых типов взаимодействия в растворах электролитов:

- 1) меионное взаимодействие, которое имеет существенно электростатическую природу при всех реально существующих концентрациях электролитов в растворе,
- 2) взаимодействие между ионами и молекулами растворителя, которое определено через влияние ионов на структуру растворителя.

Оба взаимодействия соответствуют независимым слагаемым в избыточной свободной энергии $\Delta G_{\text{изб.}}$ электролита в растворе:

$$\Delta G_{\text{изб.}} = RT \ln \gamma_{\text{эл.}}$$

где $\gamma_{\text{эл.}}$ обозначает коэффициент активности электролита:

$$\Delta G_{\text{изб.}} = \Delta G_{\text{ии}} + \Delta G_{\text{ир}} \quad (I)$$

Ниже приведен вывод уравнения, учитывающего вклады как меионной избыточной свободной энергии $\Delta G_{\text{ии}}$, так и избыточной свободной энергии $\Delta G_{\text{ир}}$ взаимодействия между ионами и растворителем.

2. Межионное взаимодействие в растворах электролитов

Для вычисления первого слагаемого $\Delta G_{\text{и}}$ в уравнении (I) необходимо предположить некоторое объемное распределение ионов в растворе. Распределение Пуассона-Больцмана не соблюдается в широком интервале концентраций и поэтому неверно принять его в качестве основы для расчета электростатических взаимодействий в растворе¹⁻³. Поэтому мы исходим из модели случайной решетки, которая пользуется определенной популярностью среди исследователей уже в течение ряда лет²⁸⁻³² и не содержит внутренних ограничений применимости в широкой области концентраций. Привлекательной особенностью этой модели является также его предельная простота при одновременной хорошей согласованности с экспериментальными результатами. Согласно модели случайной решетки, необходимые и достаточные условия для вычисления межионного электростатического взаимодействия могут быть сформулированы следующим образом:

- 1) предполагается такое статистически однородное распределение ионов в растворе, в случае которого среднее значение обратной величины расстояния между любыми двумя ионами равно таковой в правильной ионной решетке, при такой плотности последнего, которая соответствует концентрации электролита в растворе.
- 2) среднее число ионов в каждой координационной сфере случайной решетки вокруг данного иона равно таковому в вышеотмеченной правильной ионной решетке.

При соблюдении этих условий электростатическую энергию решетки можно вычислить путем прямого Маделунговского суммирования межионных взаимодействий. Для бинарного электролита соответствующая электростатическая избыточная свободная энергия выражается при этом следующим образом:

$$\Delta G_{\text{и}} = \frac{331 A_M z_1 z_2}{\varepsilon l} \quad \left(\frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \right) \quad * \quad (2)$$

* В общем случае использования других единиц энергии, вместо константы 331 следует подставить другое соответствующее значение масштабного множителя.

где A_M обозначает теоретическое значение константы Маделунга для данного типа решетки, z_1, z_2 -- ионные заряды в единицах элементарного заряда, а ε -- макроскопическая диэлектрическая проницаемость растворителя. Величина I обозначает среднее расстояние между ближайшими соседями в случайной ионной решетке -- постоянную решетки. Последняя величина существенно зависит от концентрации электролита в растворе, так как при его повышении среднее расстояние между ионами, естественно, уменьшается. В случае бинарных электролитов это расстояние I выражается обратной функцией от кубического корня молярной концентрации электролита с:

$$I = \frac{9,3999}{\sqrt[3]{c}} \quad (\text{\AA}) \quad (3)$$

Следовательно, электростатическая избыточная свободная энергия в растворе бинарного электролита определяется следующей формулой:

$$\Delta G_{\text{ии}} = \frac{35,21}{\varepsilon} \frac{z_1 z_2 A_M}{\sqrt[3]{c}}, \quad (4)$$

где ε обозначает макроскопическую диэлектрическую проницаемость чистого растворителя*

3. Структурная модель взаимодействия между ионами и растворителем.

При описании взаимодействия между ионами и растворителем в растворах электролитов мы исходим из простейшей структурной модели жидкостей, т.е. из теории двух состояний³⁴⁻³⁸. Согласно этой теории каждая частица (ион или молекула) в жидкости или растворе может находиться в одном из двух различных состояний. Между этими состояниями существует быстрое динамическое равновесие, характеризуемое временами релаксации

* Вопрос о необходимости использования не макроскопического, а какого-либо отличного от него эффективного значения диэлектрической проницаемости может возникнуть лишь после того, как в первом случае окажется невозможным адекватное описание соответствующих экспериментальных данных.

10^{-11} - 10^{-12} сек. Частицы, находящиеся в данном состоянии, имеют одинаковые свойства, причем их энергетический уровень в состоянии II предполагается равным ε ($\varepsilon < 0$) при энергетическом уровне в состоянии I, равным нулю. Свойства частиц растворенного вещества в состоянии II соответствуют таковым для гипотетического правильного кристалла, в котором они окружены упорядоченной решеткой молекул растворителя. Состояние I соответствует идеальному газу. Численная плотность частиц в каждом из названных двух состояний равна средней плотности растворенного вещества в растворе. Поэтому относительная населенность в этих состояниях однозначно определена объемами раствора, занимаемыми частицами, находящимися в них.

Статистическая сумма Z_N для системы из N частиц растворенного вещества, из числа которых мольная доля x находится в состоянии I, формулируется следующим образом³⁵:

$$Z_N = \frac{N!}{(Nx)! \{N(1-x)\}!} f_I^{Nx} (f_{II} e^{-\varepsilon/RT})^{N(1-x)} \quad (5)$$

где f_I и f_{II} -- соответствующие внутренние статистические суммы частиц в состояниях I и II. Мольная доля (x_p) в равновесной системе определяется максимизацией Z_N в качестве функции от x :

$$\left(\frac{\partial Z_N}{\partial x} \right)_{\text{равновесие}} = 0 \quad (6)$$

Используя приближение Стирлинга, можно показать, что равновесное значение дается выражением:

$$x_p = \frac{f_I}{f_I + f_{II} e^{-\varepsilon/RT}} \quad (7)$$

Для статистической суммы получается, следовательно, следующее выражение:

$$Z_N = (f_I + f_{II} e^{-\varepsilon/RT})^N \quad (8)$$

В системе с изменяющимся числом частиц надо использовать так называемую большую статистическую сумму³⁹:

$$\Theta = N! Z_N \quad (9)$$

Последняя связана с химическим потенциалом системы μ следующим образом:

$$\mu = kT \left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial N} \right)_{T, V, N_j} = RT \left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial N} \right)_{T, V, N_j} \quad (10)$$

Зависимость μ от числа частиц N для системы частиц, находящихся в двух состояниях, может быть легко выведено, исходя из уравнений (7--10).

Пользуясь опять приближением Стирлинга, получаем окончательно:

$$\ln \Theta = N \ln N - N + \ln Z_N = N \ln N - N + N \ln f_I - N \ln x_P \quad (11)$$

Зависимость равновесной мольной доли x_P от молярной концентрации растворенного вещества c можно представить законом Челеды⁴⁰:

$$x_P = x_0 \frac{V_P}{V_0} = x_0 \exp(-V_S c) \quad (12)$$

В последней формуле x_0 обозначает мольную фракцию в состоянии I при стандартных условиях (бесконечном разбавлении), а V_P является той частью полного объема раствора V_0 которая не претерпевает никаких изменений, вызываемых влиянием частиц растворенного вещества. Последние обладают характерным молярным объемом переструктурирования V_S , внутри которого раствор переводится из состояния I в состояние II (в случае положительных значений V_S). Естественно, что вследствие малого времени жизни молекул в одном из двух состояний объем V_S не является "айсбергом" вокруг растворенной частицы, а описывает только статистически среднюю меру его влияния на структуру растворителя. Соответственно объемы V_S

для разных частиц могут свободно перекрываться.

Переводя теперь молярную концентрацию c в функцию от числа частиц N в постоянном объеме V_0 :

$$c = \frac{N}{N_A V_0} \quad (13)$$

(N_A — число Авогадро), уравнение (12) может быть преобразовано следующим образом:

$$x_P = x_0 \exp\left(-\frac{V_S}{N_A V_0} N\right) = x_0 \exp(-\alpha_S N), \quad (14)$$

где α_S однозначно связано с величиной V_S . После подстановки последнего уравнения в формулу (II) и некоторых простых преобразований:

$$\ln \Theta = N \ln N - N + N \ln f_I - N \ln x_0 + \alpha_S N^2 \quad (15)$$

Следовательно,

$$\mu = RT \ln N + RT \ln(f_I + f_{II} e^{-\epsilon/RT}) + 2 \alpha_S N RT \quad (16)$$

или

$$\mu = RT \ln N_A V_0 + RT \ln(f_I + f_{II} e^{-\epsilon/RT}) + RT \ln c + 2 \alpha_S RT N_A V_0 c = \mu_0 + RT \ln c + 2 V_S RT c, \quad (17)$$

где $\mu_0 = RT \ln N_A V_0 (f_I + f_{II} e^{-\epsilon/RT})$ обозначает стандартный химический потенциал растворенного вещества.

Термодинамическое определение химического потенциала дается следующей формулой⁴¹:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln c + RT \ln \mu_S, \quad (18)$$

где μ_S — коэффициент активности растворенного вещества.

Сопоставление двух последних уравнений (17) и (18) приводит к окончательному выражению для парциальной молярной избыточной свободной энергии растворенного вещества, обусловленной его влиянием на структуру растворителя:

$$\Delta G_{\text{up}} = RT \ln \gamma_s = 2RTV_s c \quad (19)$$

Следует отметить, что последнее уравнение справедливо для любого растворенного вещества независимо от его электрической природы (ионы или нейтральные молекулы). Таким образом, выше был дан вывод, в том числе, также соответствующего эмпирического уравнения Сеченова.

4. Предварительное сравнении теории с экспериментальными коэффициентами активности.

В случае растворов электролитов, где учитываются как меионные взаимодействия, так и влияние ионов на структуру растворителя, окончательная формула для парциальной молярной избыточной свободной энергии дается следующим выражением:

$$\Delta G_{\text{изб}} = \frac{35,21z_1^2z_2^2A_M}{\varepsilon} \sqrt[3]{c} + 2RTV_s c \quad (20)$$

или сокращенно:

$$\Delta G_{\text{изб}} = a_t \sqrt[3]{c} + b_1 c \quad (21)$$

В последнем уравнении a_t является универсальной постоянной для данного типа электролитов, а b_1 представляет характерный для каждого данного электролита параметр. Как уже было отмечено, знак последнего определяет характер влияния растворенного вещества на структуру растворителя. Положительные значения b_1 (или V_s) соответствуют структуре-образующим веществам, а отрицательные b_1 (или V_s) структуре-разрыхляющим веществам. Абсолютное значение b_1 является количественной мерой влияния растворенного вещества на структуру раствора.

Согласно уравнению (21), парциальная молярная избыточная свободная энергия электролита состоит из двух слагаемых. Первое из них, энергия электростатического взаимодействия ионов, обладает всегда отрицательным значением. Следовательно, в случае положительных значений b_1 можно ожидать появ-

ления экстремума (минимума) в концентрационной зависимости величины $\Delta G_{\text{изб}}$. Концентрация раствора в точке минимума (c_0) может быть найдена из условия минимума:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{\text{изб}}}{\partial c} \right)_0 = 0 \quad (22)$$

После подстановки значения $\Delta G_{\text{изб}}$ и взятия производной получаем:

$$\frac{1}{3} a_t c_0^{-2/3} + b_1 = 0 \quad (23)$$

Следовательно, парциальная молярная избыточная свободная энергия в указанном минимуме дается следующим выражением:

$$\Delta G_{\text{изб}}(c_0) = a_t c_0^{1/3} - \frac{1}{3} a_t c_0^{1/3} = \frac{2a_t}{3} \sqrt[3]{c_0} \quad (24)$$

Минимумы в экспериментальных зависимостях коэффициентов активности, а следовательно, и величин $\Delta G_{\text{изб}}$, от концентрации электролита хорошо известны. Согласно уравнению (24), эти минимумы $\Delta G_{\text{изб}}(c_0)$ однозначно связаны с молярной концентрацией электролита в минимуме c_0 посредством теоретической постоянной межионного взаимодействия a_t для данного типа электролита.

Экспериментальные минимумы можно определять с достаточной точностью благодаря наличию многочисленных данных⁴²⁻⁻⁴⁶ для ряда электролитов. На рис. 1 (I : I электролиты) и рис. 2 (электролиты других типов) приведены примеры соблюдения линейной зависимости (24) для данных в водных растворах при 25°C. Соответствующие параметры статистической обработки в рамках линейной регрессии приведены в табл. I. Совпадение теории с экспериментом можно считать хорошим, имея в виду, что при анализе в рамках уравнения (24), использованы коэффициенты активности при достаточно различных концентрациях для различных электролитов. Так, минимум, для хлористоводородной кислоты находится при концентрации 0,38 М, в то время как для хлорида калия он расположен уже при 2,78 М.

Необходимо подчеркнуть прекрасное совпадение вычисленных постоянных Маделунга A_M с их теоретическими значениями для правильных кристаллических решеток для данного типа электролита.

Таблица I

Результаты обработки минимальных парциальных молярных избыточных свободных энергий для водных растворов электролитов при 25°C¹⁾

Тип электро- лита	a_t	ΔG_o	$r^{(2)}$	$s^{(3)}$	$s_o^{(4)}$	A_M (выч.)	A_M 47 (теор.)
I : I	0,656+ +0,021	0,058+ +0,015	0,992	0,024	0,026	1,750+ +0,033	1,748 (NaCl)
2 : I	1,517+ +0,030	-0,015+ +0,023	0,993	0,014	0,020	2,62+ +0,052	2,520 (CaF ₂)
3 : I	2,347+ +0,033	0,041+ +0,025	0,990	0,026	0,033	3,297+ +0,046	3,322 (AlF ₃)

1) Обработка проведена согласно модифицированному уравнению (24).

$$\Delta G_{ex}(c_o) = \Delta G_o + \frac{2a_t}{3} \sqrt[3]{c_o}. \quad (24^a)$$

Отрезок ординаты ΔG_o представляет небольшую поправку к экспериментальным значениям $\Delta G_{ex}(c_o)$ ввиду отличной от приведенной в этой работе стандартизации коэффициентов активности. Опубликованные коэффициенты активности обычно отнесены к стандартному состоянию, полученному путем экстраполяции по функции от квадратного корня концентрации (вместо кубического корня в уравнении (24).

2) Коэффициент корреляции.

3) Стандартное отклонение. 4) Нормированное стандартное отклонение $s_o = S/\sqrt{\Delta G}$, где ΔG -- дисперсия величин $\Delta G_{ex}(c_o)$. Следует иметь в виду, что $s_o = 1 - r^2$.

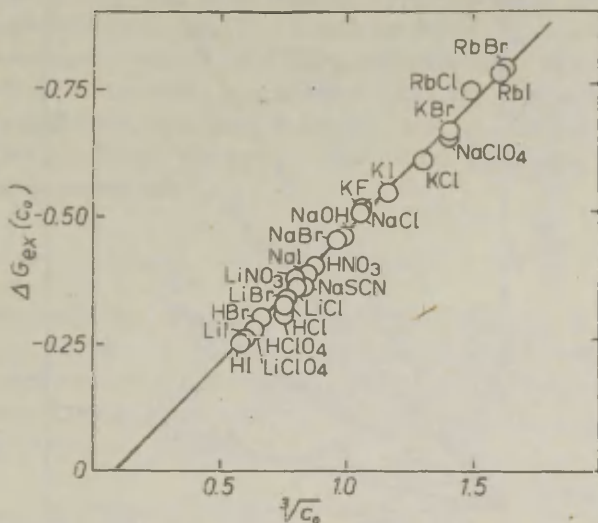


Рис. I. Зависимость минимальной парциальной молярной избыточной свободной энергии от кубического корня концентраций в минимуме для I : I электролитов.

5. Пределы применимости структурной модели растворов.

Перейдем к рассмотрению пределов применимости структурной модели растворов электролитов, использованной в данной работе.

Во-первых, теория не соблюдается в такой простой форме при отклонениях от гомогенного распределения ионов в растворе (см. часть 2). Предельным случаем таких отклонений является ионная ассоциация. Учет образования ионных пар и высших ассоциатов необходимо для всех электролитов, которые характеризуются наличием сильных короткодействующих химических и физических сил притяжения между ионами. Примерами таких электролитов являются карбоксильные кислоты, ионные комплексы

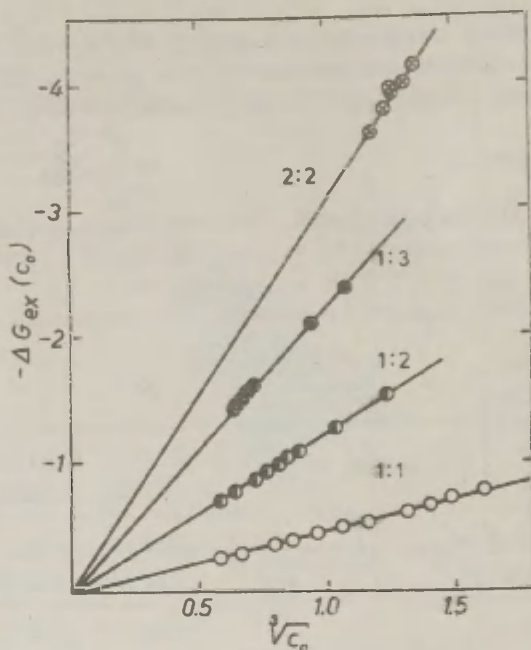


Рис. 2. Зависимость минимальной парциальной молярной избыточной свободной энергии от кубического корня концентрации в минимуме для разных электролитов.

переходных металлов и т.д., для которых комплексообразование между ионами хорошо наблюдаемо на базе спектральных и других независимых экспериментальных данных. Соответственно, минимумы на концентрационных кривых коэффициентов активности для них не удовлетворяют зависимости (24) и теорию необходимо модифицировать путем учета ионной ассоциации, пользуясь при этом законом действия масс. Конкретная форма количественного учета ионной ассоциации будет обсуждена в наших последующих публикациях.

Интересным примером влияния ионной ассоциации на пове-

дение коэффициентов активности служит серия монокарбоксилятов щелочных металлов⁴⁸. Исходя из теоретического значения постоянной Маделунга для I : I электролитов ($A_M = 1,748$), можно, пользуясь только свободной информацией*, вычислять электростатический член в уравнении (20) для парциальной молярной избыточной свободной энергии $\Delta G_{\text{изб}}$. Перенеся этот член в левую сторону уравнения (20), можно получить простую линейную зависимость:

$$\Delta G_{\text{изб}} - a_t \sqrt[3]{c} = b_1 c \quad (25)$$

левая сторона которой является известной функцией от концентрации. На рис. 3 продемонстрировано хорошее соблюдение этой линейности от c для низших членов гомологического ряда монокарбоксилятов $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{COONa}$. Соответствующие параметры линейной регрессии приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты обработки данных по парциальным молярным свободным энергиям для монокарбоксилятов натрия в водных растворах при 25°C^I

Электролит	ΔG_c	b_1	$r^{(2)}$	$s^{(3)}$	$s_o^{(4)}$
HCOONa	-0,028±0,003	0,176±0,002	0,999	0,0040	0,010
CH ₃ COONa	-0,028±0,008	0,317±0,005	0,992	0,0202	0,016
C ₂ H ₅ COONa	-0,013±0,004	0,380±0,003	0,999	0,0072	0,008
C ₃ H ₇ COONa	-0,008±0,019	0,433±0,014	0,998	0,0301	0,028
C ₄ H ₉ COONa	-0,029±0,007	0,493±0,012	0,999	0,0078	0,024

I) Данные обработаны методом наименьших квадратов согласно уравнению:

$$\Delta G_{\text{изб}} - a_t \sqrt[3]{c} = b_1 c + \Delta G_c,$$

* То есть, не используя для параметризации описываемых экспериментальных значений.

где ΔG_o является малой поправкой в экспериментальные $\Delta G_{изб}$, связанные со стандартизацией табулированных коэффициентов активности (см. примечание (1) в табл. I).

2) Коэффициент корреляции

3) Стандартное отклонение (ккал/моль)

4) Нормированное стандартное отклонение (см. примечание (4) в табл. I).

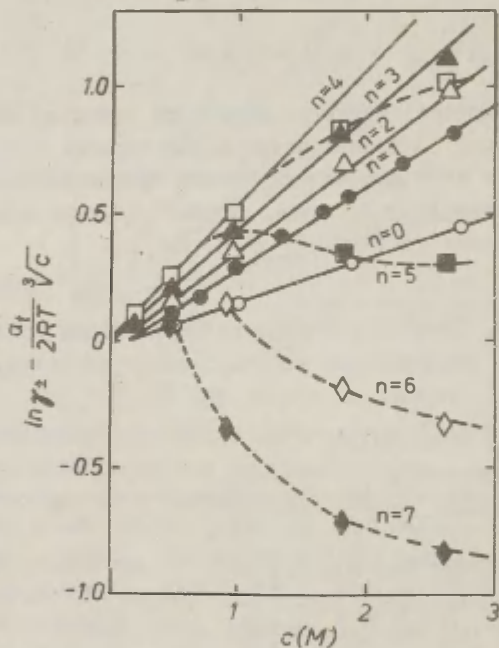


Рис. 3. Зависимость величины $\Delta G_{изб} - \frac{a_t}{2RT} \sqrt[3]{c}$ от молярной концентрации раствора для соединений $H(CH_2)_nCOONa$.

Однако для высших членов ряда монокарбоксилатов наблюдаются постепенно увеличивающиеся отклонения от линейной зависимости (см. рис. 3). По нашему мнению, это является результатом ассоциации между одноименно заряженными карбоксилат-анионами благодаря гидрофобному взаимодействию между алкильными группами. Такая ассоциация обуславливает понижение значений коэффициентов активности, так как реальная концентрация частиц в растворе уменьшается, а их размеры увеличиваются. В пределе больших алкильных заместителей происходит образование мыльных мицелл.

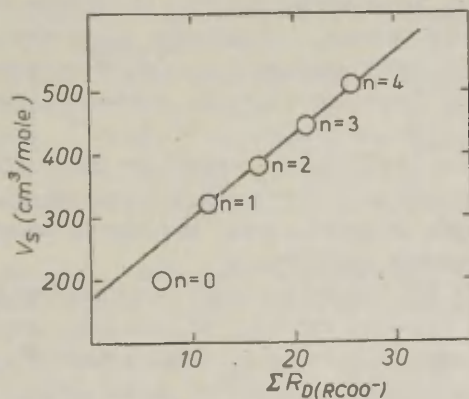


Рис. 4. Зависимость между объемами переструктурирования V_s и собственными объемами соединений $H(CH_2)_nCOONa$.

Для низших членов ряда алкилкарбоксилатов, однако, можно наблюдать интересную зависимость между объемами переструктурирования, вычисленных из b_1 -параметров, и собственными объемами анионов. Последние величины оценены как суммы рефракций связей соответствующих анионов (ΣR_D). Отмеченная выше зависимость хорошо линейна (см. рис. 4) для

анионов с $n = 1...4$:

$$V_s = (167,93 \pm 3,16) + (12,53 \pm 0,16) \sum R_D$$

$$r = 0,999$$

$$s = 1,68$$

$$s_0 = 0,013$$

Ордината этой зависимости представляет объем V_s для такой соли натрия, в которой собственный объем аниона равен нулю. Эта величина не обязательно соответствует значению V_s для иона натрия. Значение наклона зависимости V_s от собственных объемов $\sum R_D$ удивительно близко к значениям аналогичных наклонов для нейтральных органических соединений, определенными исходя из дифференциально-кондуктометрических данных. Так, для водных растворов получена величина $11,8 \pm 0,4^{49}$, а для растворов в этиловом спирте - $12,2 \pm 0,4^{50}$. Следовательно, такое совпадение может быть оценено как дополнительное доказательство соблюдения структурной теории растворов электролитов, основанное на результатах, полученных исходя из независимых экспериментальных данных.

Возвращаясь к обсуждению пределов применимости развиваемой теории, надо отметить еще одно ограничение, связанное с моделью двух состояний растворов, использованной для описания влияния электролита на структуру растворителя. Эта модель справедлива до тех пор, пока состояние II ("кристаллическое" состояние) остается неизменным при изменении концентраций раствора. Однако, в случае очень высоких концентраций электролита, молярные доли растворителя и растворенного вещества сравнимы и распределение частиц вокруг данного иона существенно изменяется. В пределе это распределение приближается к таковому в расплавленной соли. Поэтому можно ожидать отклонений от простой зависимости (I9) из-за изменений в значениях параметров x_0 и ϵ (см. уравнения (7) и (I6), соответственно). Экспериментально такие отклонения должны наблюдаться для очень концентрированных растворов электролитов, например, для жидких кристаллогидратов.

Результаты более широкой экспериментальной проверки

структурной модели растворов электролитов на базе различных их свойств будут приведены в наших последующих сообщениях.

Литература

1. Р. Робинсон, Р. Стокс. Растворы электролитов, изд-во ИЛ, М., 1963.
2. Chemical Physics of Ionic Solutions, Eds. B.E. Conway and R.E. Barradas, J. Wiley and Sons, New York, 1966.
3. Н. Falkenhagen, Theorie der Elektrolyte, S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1971.
4. О.Я. Самойлов. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Изд-во АН СССР. М., 1957.
5. H.L. Friedman, C.V. Krishnan, C. Jolicoeur, Ann. N.Y. Acad. Sci., 20A, 79(1973).
6. K.S. Pitzer, Phys. and Chem. Earth, 13-14, 249(1981).
7. H.G. Hertz, Z. phys. Chem., Suppl. 1 (1982).
8. P. Debye, E. Hückel, Phys. Z., 24, (1), 185(1923).
9. P. Debye, Phys. Z., 25, (1), 97(1924).
10. H.S. Frank, P.T. Thompson, J. Chem. Phys., 31, (5), 1086 (1959).
11. H.C. Andersen, Mod. Asp. Electrochem., 11, 1(1975).
12. K. Holub, A.A. Kornyshev, Z. für Naturforsch., 31a, (12), 1601(1976).
13. E. Hückel, Phys. Z., 26, (1), 93(1925).
14. W. Nernst, W. Orthmann, Z. phys. Chem., 135, (1), 199 (1928).
15. K.S. Pitzer, J. Phys. Chem., 77, (2), 268(1973).
16. R.H. Stokes, R.A. Robinson, J. Am. Chem. Soc., 70, (8), 1870(1948).
17. D.M. Ritson, J.B. Hasted, J. Chem. Phys., 16, (1), 11(1948).
18. A.A. Kornyshev, Electrochim. Acta, 26, (1), 1(1981).
19. J.D. Bernal, R.H. Fowler, J. Chem. Phys., 1, (3), 515(1933).
20. А.К. Дорош, А.Ф. Скрышевский. Ж. структ. химии, 8, (I), 2 (1967).
21. A.H. Narten, F. Vaslow, H.A. Levy, J. Chem. Phys., 38, (21) 5017(1973).
22. N. Ohtomo, K. Arakawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 53, (6), 1789(1980).

23. J.E. Enderby, G.W. Neilsan, Rep. Prog. Phys., 44, (6), 593(1981).
24. K. Heinziger, P. Vogel, Z. für Naturforsch., 31a, (4), 463(1976).
25. M. Rao, B.J. Berne, J. Phys. Chem., 85, (11), 1498(1981).
26. J.P. Vallean and L.K. Cohen, J. Chem. Phys., 72(11), 5935(1980).
27. S. Engström, B. Jönsson, B. Jönsson, J. Magn. Reson., 50, (1), 1(1982).
28. H.S. Frank, P.T. Thompson, Ch. 8 in "The Structure of Electrolyte Solutions", Ed. W.J. Hamer, J. Wiley and Sons, New York, 1959.
29. J.E. Desnoyers, B.E. Conway, J. Phys. Chem., 68, (8), 2305(1964).
30. L. Bahe, J. Phys. Chem., 76, (7), 1062(1972).
31. I. Ruff, J. Chem. Soc. Farad. Trans. II, 73, (10), 1858, (1977).
32. H. Wergeland, Acta Chem. Scand. Ser. A, 35, (2), 77(1981).
33. J.N. Nanda, Proc. Indian Natn. Acad. Sci., 48A, (6), 584(1982).
34. H.S. Frank, Proc. Roy. Soc., A247, 481(1958).
35. K. Arakawa, K. Sasaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, (2), 303(1969).
36. D.R. Herrick, F.H. Stillinger, J. Chem. Phys., 65, (4), 1345(1976).
37. K. Tokiwano, K. Arakawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 50, (9), 2217(1977).
38. М.М. Карельсон, В.А. Пальм. Теор. и эксп. химия, 14, (6), 781 (1978).
39. А. Исихара. Статистическая физика. Изд-во "Мир". М., 1973
40. J. Celeda, Sb. Vys. Sk. Chem.-Tech. Praze, B11, (1), 5 (1967).
41. П. Эткинс. Физическая химия, т. I, изд. "Мир". М., 1980.
42. R.N. Goldberg, R.L. Nuttall, J. Phys. Chem. Ref. Data, 7, (1), 263(1978).
43. B.R. Staples, R.L. Nuttall, J. Phys. Chem. Ref. Data, 6, (2), 385(1977).
44. R.N. Goldberg, R.L. Nuttall, B.R. Staples, J. Phys. Chem. Ref. Data, 8, (4), 923(1979).

45. R.N. Goldberg, J. Phys. Chem. Ref. Data, 8, (4), 1005 (1979).
46. T.S. Sørensen, Acta Chem. Scand. Ser A, 33, (8), 583, (1979).
47. CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc., Florida, 1980.
48. Справочник химика, т. III. Изд-во "Химия". М., 1964.
49. М.М. Карельсон, этот журнал, 14, (1), 74 (1977).
50. М.М. Карельсон, Х. Куура, этот журнал, 20, (3), 397 (1983).

**ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ. X. ПЕРЕДАЧА
ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА АКЦЕПТОРНЫЙ РЕАКЦИОННЫЙ ЦЕНТР В ДИ-
ФЕНИЛЬНЫХ СИСТЕМАХ С ГЕТЕРОМОСТИКАМИ.**

В.Ф.Андрианов, А.Я.Каминский, А.В.Иванов, А.В.Голикова.
Институт мономеров, г.Тула, 300600.

Поступило 4 июня 1984 г.

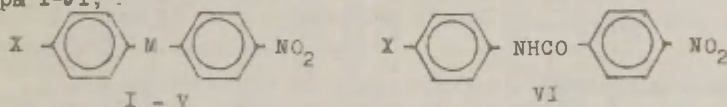
Изучено влияние заместителей на частоты валентных колебаний нитрогруппы в дифенильных системах с гетеромостиками (М) между кольцами. Установленный порядок проводимости электронных эффектов в этих системах ($\text{дф} > \text{O} > \text{S} > \text{SO}_2 > \text{CO} > \text{NHCO}$) не зависит от донорной или акцепторной природы реакционного центра. В системе дифенила между нитрогруппой и электронодонорными заместителями в другом кольце существует прямое полярное сопряжение. По этому же механизму гетеромостики (М) взаимодействуют как с донорным, так и с акцепторным реакционными центрами. В последнем случае с ростом сопряжения увеличивается склонность соответствующих дифенильных систем к передаче влияния заместителя (Х) из одного кольца на реакционный центр в другом кольце.

Закономерности передачи электронных эффектов заместителей в дифенильных системах с гетеромостиками между кольцами для случая электронодонорного реакционного центра-аминогруппы изучались ранее^{1,2}. Нами было показано, что проводимость электронных эффектов зависит от природы гетеромостика и того состояния, к которому относится реакционная серия; в случае дифенила между аминогруппой в одном кольце и акцепторным заместителем в другом существует прямое полярное соп-

ряжение, которое отсутствует для других изученных гетеромос-
тиков (O, S, SO₂, CO). Представляло интерес исследовать про-
водимость электронных эффектов в этих же системах, но содер-
жащих противоположный по электронной природе-акцепторный реак-
ционный центр-нитрогруппу.

Как показали ранее Бочек, Манжини и Заградник³, час-
тоты валентных колебаний нитрогрупп мало чувствительны к из-
менению заместителя в дифенильных системах, содержащих атомы
кислорода и серы между кольцами. Литвиненко с сотрудниками⁴
объяснили эти результаты недостаточной чувствительностью
частот ν_{NO_2} , вследствие близости масс атомов азота и кисло-
рода, участвующих в колебании. Этому, однако, противоречат
данные для замещенных нитробензолов и анилинов, свидетельст-
вующие о том, что константы чувствительности для антисиммет-
ричных колебаний нитро-(ν_{asNO_2}) и аминогрупп (ν_{sNH_2}) име-
ют одну и ту же величину $\sim 30.5 \text{ см}^{-1}$ ^{5, 6}.

В настоящей работе нами изучено влияние заместителей
(X) на частоты симметричных (ν_s) и антисимметричных (ν_{as})
валентных колебаний нитрогруппы для соединений общей струк-
туры I-VI,



где мостик М - простая связь (I), -O-(II), -S-(III), -SO₂-(IV), -
-CO-(V), а X - переменный заместитель: NH₂, OCH₃, CH₃, HO,
H, Cl, I, COOCH₃, Br, NHCOCH₃, COCH₃, NO₂. Работа выполнена
на инфракрасном спектрофотометре Перкин-Эльмер модель 18С,
позволяющем определять частоты полос с точностью не хуже
0.2 см⁻¹. В качестве растворителя выбран диметилсульфоксид
(ДМСО), поскольку его высокая растворяющая способность поз-
воляет изучить все рассматриваемые серии в одинаковых усло-
виях, включая наименее растворимые производные дифенилсуль-
фона.

Экспериментальные данные, приведенные в таблице I, по-
казывают, что частоты как ν_{asNO_2} , так и ν_{sNO_2} внутри каждой
серии повышаются с ростом электроноакцепторного характера

Таблица I

Значения ν_{asNO_2} и ν_{sNO_2} , cm^{-1} в соединениях I-VI в ДМСО

X \ M	—		-O-		-S-		-SO ₂ -		-CO-		-NHCO- ^б	
	ν_{NO_2}		ν_{as}	ν_{s}	ν_{as}	ν_{s}	ν_{as}	ν_{s}	ν_{as}	ν_{s}	ν_{as}	ν_{s}
NH ₂	I509.0	I334.0	I510.5	I341.0	I512.0	I335.5	I530.5	I350.0	I522.5	I350.0	I525 ^б	I348 ^б
OCH ₃	-	-	I510.0 ^а	I342.0	-	-	-	-	I526.0	I351.0	I526 ^г	I347 ^г
CH ₃	-	-	I516.0	I342.5	I513.0	I337.0	I532.5	I352.0	I526.0	I352.5	I527	I348
H	I518.0	I344.0	I516.5	I342.5	I515.5	I337.5	I533.0	I353.0	I525.5	I353.5	I527	I349
NHCOCH ₃	-	-	-	-	I515.0	I336.5	I532.5	I351.0	-	-	-	-
Cl	I518.0 ^д	I341.0 ^д	I519.5	I343.0	I514.5	I338.0	I533.0	I351.0	I527.0	I350.5	I529 ^е	I349 ^е
COOH	I520.5	I344.0	I517.0	I341.5	-	-	-	-	I527.5	I350.0	I529	I350
COOCH ₃	I520.5	I342.0	I520.0	I343.5	I518.0	I338.0	-	-	-	-	-	-
COCH ₃	I522.0	I345.5	I520.5	I343.5	-	-	-	-	-	-	-	-
NO ₂	I524.0	I343.0	I521.5	I343.5	I520.0	I341.5	I536.5	I351.5	I527.5	I352.0	I529 ^ж	I349 ^ж

^а Не учитывали при расчетах корреляции; ^б снимали на спектрофотометре UR-20;

^в X = N(CH₃)₂; ^г OH; ^д I; ^е Br; ^ж Z, -NO₂.

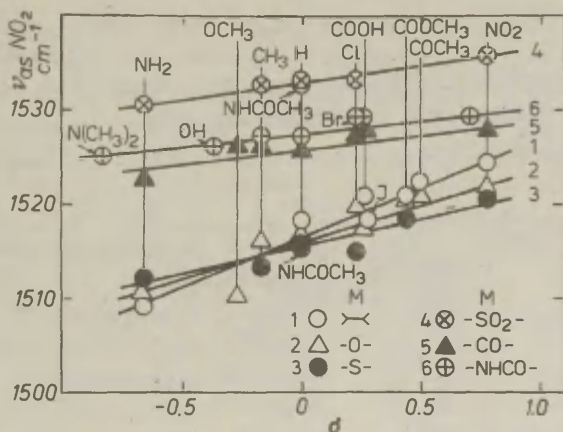


Рис. I Зависимость между частотами ν_{asNO_2} и σ -константами Гаммета.

заместителей (рис. I). Такая зависимость обусловлена оттягиванием электронной плотности от атомов кислорода нитрогруппы, в результате чего полярность связей $N=O$ уменьшается, а порядок этих связей возрастает.

В табл. 2 приведены величины констант чувствительности (ρ), найденные с помощью корреляционного анализа по методу наименьших квадратов ⁷ для уравнения $\nu = \nu_0 + \rho\sigma$. Сравнение этих данных со значениями, найденными ранее для частот ν_{NH_2} аналогичных дифенильных систем ² показывает, что независимо от природы реакционного центра его чувствительность к влиянию заместителей в изученных дифенильных системах одинакова. Кажущееся отсутствие смещения полос ν_{NO_2} в работе ³, очевидно, объясняется тем, что там были исследованы заместители с малым диапазоном изменения σ -констант (только электронодонорные заместители), а также использованием инфракрасных приборов с меньшей разрешающей способностью.

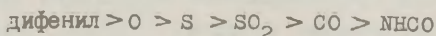
Результаты корреляционного анализа (табл. 2) показывают, что для серии дифенила коэффициент корреляции выше при использовании электрофильных констант σ^+ , чем σ -величин Гаммета или ароматических инфузионных констант σ^0 ⁸. Сле-

Таблица 2

Результаты корреляционного анализа частот ν_{NO_2} для дифенильных систем с гетеромостиком (М).

Корреляция	ρ	τ	π'	Корреляция	ρ	τ	π'
4-NO ₂ -4'-X-дифенил				4-NO ₂ -4'-X-дифенилсульфон			
$\nu_{\text{ас}}; \delta^-$	8.7	0.950	I	$\nu_{\text{ас}}; \delta^+$	4.0	0.968	0.46
δ^+	6.1	0.990		4-NO ₂ -4'-X-бензофенон			
δ^-	9.8	0.914		$\nu_{\text{ас}}; \delta^+$	3.2	0.902	0.37
$\nu_{\text{с}}; \delta^-$	6.5	0.783	I	4-NO ₂ -4'-X-бензанилид			
δ^+	4.2	0.889		$\nu_{\text{ас}}; \delta^+$	2.9	0.937	0.33
δ^-	6.7	0.709		4-(ArM)-нитробензол			
4-NO ₂ -4'-X-дифенилоксид				$\nu_{\text{ас}}; \delta^-$	16.9	0.912	1.95
$\nu_{\text{ас}}; \delta^+$	7.3	0.964	0.84	δ^+	13.4	0.972	-
4-NO ₂ -4'-X-дифенилсульфид				4-(ArM)-анилин			
$\nu_{\text{ас}}; \delta^+$	5.7	0.946	0.65	δ^-	38.7	0.959	-
				δ^+	31.3	0.985	-

довательно, в системе 4-нитро-4'-X-дифенила, как и в исследованном нами ранее 4-амино-4'-X-дифениле, между реакционным центром и заместителем противоположной электронной природы, расположенном в другом кольце, существует прямое полярное сопряжение. В таблице 2 не приведены данные по корреляции частот симметричных колебаний $\nu_{\text{асNO}_2}$, поскольку в этих случаях коэффициенты корреляции неудовлетворительные (0.7-0.8) вследствие малого диапазона изменения частот (для многих изученных систем он не превышает 3-4 см⁻¹). Найденные по частотам $\nu_{\text{асNO}_2}$ величины трансмиссионных факторов $\pi' = \rho/\rho_{\text{ср}}$ (в качестве стандартной выбрана серия дифенила) показывают, что проводимость электронного влияния заместителей на положение полосы $\nu_{\text{асNO}_2}$ в изучаемых системах может быть выражена следующим рядом:



Таким образом, при наличии в мостиковых дифенильных сис-

темах акцепторного реакционного центра (нитрогруппы) наблюдается та же последовательность проводимости, что и для донорного реакционного центра-аминогруппы. Поскольку эти данные получены по измерению частот в ИК спектрах, они отражают равенство проводимости систем в основном состоянии.

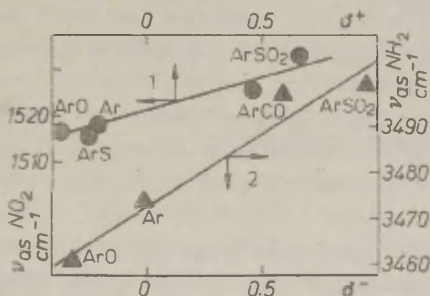


Рис. 2. Корреляция между частотами ν_{asNO_2} и $\sigma^+ - (1)$, между ν_{asNH_2} и σ^- -константами (2) для *p*-АгМ в пара-замещенных нитробензолах и анилинах.

Из данных рис. I видно, что изменение природы мостика **М** гораздо сильнее влияет на частоты ν_{NO_2} , чем замена заместителя **X** внутри каждой серии. Этого и следовало ожидать, поскольку сам гетеромостик, если его рассматривать как заместитель, находится гораздо ближе к реакционному центру. Имеющиеся данные (табл. I) позволяют провести количественную оценку взаимодействия мостиковых групп с реакционным центром. С этой целью нами проведен корреляционный анализ зависимости между частотами ν_{asNO_2} и σ -константами комбинированных заместителей (АгМ), включающих мостиковую группу и ароматическое кольцо (табл. 3). Результаты расчетов свидетельствуют о том, что влияние мостика **М** на частоту ν_{asNO_2} почти в 2 раза превышает влияние **X** в системе дифенила, и почти в 6 раз - в системах бензофенона и бензанилида.

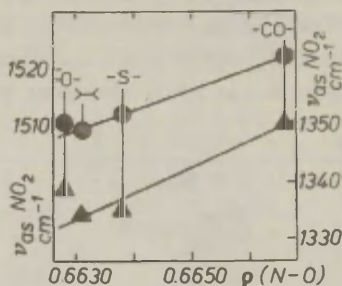


Рис. 3. Корреляция между частотами ν_{asNO_2} (1) и ν_{asNO_2} (2) и $\overline{\rho}$ -порядками связей $\rho(N-O)$ для 4- NO_2 - C_6H_4 -M-O- $-4'$ - NH_2 .

Таблица 3

Значения частот ν_{asNO_2} и ν_{asNH_2} для Π -ArM- C_6H_4 -Y (Y = NO_2 и NH_2) и констант δ , δ^+ и δ^- для заместителей Π -ArM (взяты из 8, если не указано особо) и $\overline{\rho}$ -порядка связи $N = 0$.

ArM	ν_{asNO_2} см ⁻¹	ν_{asNH_2} см ⁻¹ /1,2/	δ ArM	δ^+ ArM	δ^- ArM	$\rho(N-O)^d$
Ar	1518,0	3474,0	-0,01	-0,207 ^б	-0,01	0,6631
ArO	1516,5	3461,0	-0,320	-0,370 ^в	-0,320	0,6628
ArS	1515,5	3485,5	0,075 ^а	-0,247 ^в	-	0,6638
ArCO	1525,5	3497,0	0,459	0,459	0,58 ^в	0,6666
ArSO ₂	1533,0	3499,0	0,66	0,66	0,95 ^г	-

Значения δ , δ^+ и δ^- для ^а, ^б, ^в, ^г взяты из ^{9,10,11,12}, соответственно; ^д для соединений 4- NH_2 -Ph-M-Ph- NO_2 -4'.

Как показано выше, в системе 4-нитро-4'-X-дифенила имеет место прямое полярное сопряжение между нитрогруппой и донорными заместителями. Можно полагать, что этот эффект ещё в большей степени будет проявляться в случае рассматриваемых замещенных нитробензолов. И действительно, если для донорных мостиковых групп использовать известные константы (табл.3), то наблюдается достаточно хорошая линейная корреляционная зависимость (табл.2, рис.2). Подобным же образом наблюдается прямое полярное сопряжение между акцепторными заместителями и донорным (NH_2) реакционным центром^{1,2} (Коэффициент корреляции r выше при использовании шкалы нуклеофильных констант G^- (табл.2)). Проявление единого механизма прямого полярного сопряжения мостиковых систем с нитрогруппой как акцепторным реакционным центром, подтверждается также и тем, что на графике зависимости положение полос ν_{B} и ν_{asNO_2} от Π -порядка связи $\text{N}-\text{O}$ данные для всех гетеромостиков ложатся на одну прямую (рис.3). Как видно, увеличение акцепторного характера мостика M приводит к росту Π -порядка связи $\text{N}-\text{O}$, что соответствует увеличению силовой постоянной этой связи и повышению частот ν_{B} и ν_{asNO_2} . Однако, при этом имеет место уменьшение способности дифенильных систем к эффективной передаче влияния заместителя X на реакционный центр в другом кольце.

Таким образом, в механизме передачи влияния заместителей (X) на акцепторный реакционный центр NO_2 , находящийся в другом кольце дифенильной системы с гетеромостиком весьма существенным является прямое полярное сопряжение мостиковой группы с реакционным центром. Чем больше взаимодействие мостика с реакционным центром, тем в большей степени данная система способна передавать влияние заместителя X из одного кольца на реакционный центр в другом кольце.

Экспериментальная часть.

ИК-спектры записывались не менее 5 раз в следующих условиях: концентрация соединений в ДМСО составляла 15-20 г/л, толщина поглощающего слоя квет. из CaF_2 - 0.064 мм, скорость сканирования 8-10 см^{-1} /мин., спектральная ширина щели 1.5 см^{-1} . Калибровку спектрофотометра Перкин-Эльмер 180 постоянно проверяли по полистиролу и парам атмосферной влаги. В этих условиях ошибка определения частот ν_{NO_2} не превышала 0.2-0.3 см^{-1} , но для большей уверенности в табл. I значения частот даны округленными до 0.5 см^{-1} .

Квантово-химические расчеты π -порядков связей были выполнены по методу самосогласованного поля в приближении Паризера-Парра-Попла на ЭВМ БЭСМ-4 с использованием программы I3.

Авторы выражают благодарность В.И. Минкину с сотрудниками за проведение квантово-химических расчетов.

Литература

1. В.Ф. Андрианов, А.Я. Каминский, С.С. Гитис, А.В. Иванов, Т.М. Береговых, Н.И. Файнгольд. Реакц. способн. орг. соед., 12, 91 (1975).
2. В.Ф. Андрианов, А.Я. Каминский, С.С. Гитис, А.В. Иванов, ЖорХ, 12, 1754 (1976).
3. K. Bocek, A. Mangini, R.Z. Zahradnic, J. Chem.Soc., 255, 1963.
4. Л.М. Литвиненко, Е.В. Титов, Р.С. Чешко, М.В. Шавинская, В.И. Рыбаченко. ЖорХ, 2, 1857 (1966).
5. R.D. Kross, V.A. Fassel, J. Am. Chem. Soc., 78, 4225 (1956).
6. P.J. Krueger, Proc.Roy.Soc., A 243, 143 (1957).
7. В.В. Налимов. Применение математической статистики при анализе вещества. М., Физматиздат, 1960, стр. 298.
8. Справочник химика, т. 3. Мг-Л., Химия, 1964, стр. 959.

9. E. Berliner et al., J. Am. Chem. Soc., 77, 478 (1955).
10. С.А. Немлева, С.С. Гитис, В.М. Иванова, Е.Л. Вулах. Сб. ТПИ. Тула, 1977, с. 34.
11. С.А. Немлева, В.М. Иванова, С.С. Гитис, Е.Л. Вулах, Г.В. Сидоров. ЖорХ, 15, 2490 (1979).
12. H. Szmant, G. Suld, J. Am. Chem. Soc., 78, 3400 (1956).
13. Г.И. Каган, И.Н. Фундылер, Г.М. Каган. ТЭХ, 2, 589 (1966).

НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ОСНОВНОСТЕЙ

Р.Г.Макитра, Я.М.Васютын, В.Я.Жуковский

Институт геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР,
г. Львов; Львовский политехнический институт.

Поступило 10 августа 1984 г.

Определены основности (сдвиги в ИК-спектре фенола) для 20 растворителей. Проведена интерпретация полученных величин, исходя из известных значений основности для других растворителей и особенностей химического строения.

Основность веществ является одной из важнейших характеристик, обуславливающих их поведение в различных физико-химических процессах. В литературе в настоящее время наиболее распространены спектроскопические шкалы основностей Коппеля-Пальма-Пау¹ и Камлета-Тафта², а также калориметрическая шкала донорных чисел DN Гутмана³. Первая из этих шкал является предпочтительной, как благодаря легкости получения с большой точностью соответствующих ИК-спектроскопических величин, так и вследствие наличия большого массива данных: только в¹ приведены характеристики основности для около 200 растворителей.

Величины основности "В" вошли в качестве одной из основных характеристик в четырехпараметровое уравнение Коппеля-Пальма, описывающее влияние среды на кинетические параметры и спектральные процессы⁴. В последнее время показана возможность применения этого уравнения для обобщения данных по влиянию среды на такие термодинамические процессы, как растворимость газов⁵ или распределение веществ между двумя жидкими фазами⁶. В связи с тем представляет

интерес расширение существующей шкалы "В" за счет новых растворителей, для которых в литературе нет величин основностей, а также их уточнение.

Нами были определены сдвиги полосы ОН фенола $\Delta\nu_{\text{PhOH}}$ т.е. основности "В", в растворе CCl_4 в присутствии 20 веществ. Измерения проводились согласно методике⁷ на спектрофотометре ИКС И4А. В случае нечеткого выделения полосы ОН, увеличивалась концентрация исследуемого донора, вплоть до проведения измерения в чистом доноре без CCl_4 (концентрация фенола 0,01м). Полученные данные приведены в таблице. Для выяснения связи между строением вещества и их основностью целесообразно некоторые величины рассмотреть более подробно. Для галогенпроизводных уменьшение основности в ряду дихлорэтан (40) > тетрахлорэтан (29) > пентахлорэтан (12) согласуется с ростом электрофильности веществ с увеличением числа атомов галогена и с заметной кислотностью пентахлорэтана. В работе⁸ для тетрахлорэтана установлен сдвиг частот $\Delta\nu_{\text{N-H}}$ пиррола 55 см^{-1} . Однако эта величина сомнительна, так как тогда согласно¹ расчетная величина "В" будет около 120, то есть того же порядка, что и для доноров средней силы (этилбензоат, этилхлорацетат, фуран).

Величина "В" для тетрахлорэтилена $- 2 \text{ см}^{-1}$ близка к величине "В"=7, рассчитанной в⁹ на основании данных по сдвигу частоты ОН уксусной кислоты в среде $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$. Согласно¹⁰ для тетрахлорэтилена "В"=0. По¹¹ $\Delta\nu_{\text{OH}}$ ортонитрофенола в тетрахлорэтилене относительно CCl_4 равен $- 4 \text{ см}^{-1}$, однако для этого соединения, вероятно вследствие ортоэффекта, нет удовлетворительной линейной связи между "В" и $\Delta\nu_{\text{OH}}$. Для трихлорэтилена $\Delta\nu_{\text{PhOH}} = \text{В} = 10 \text{ см}^{-1}$, а расчетная величина основности, согласно⁹, "В"=17.

Значения основностей для бромистого этила (79), α -бромнафталина (37), м-бромтолуола (53) и п-хлортолуола (41) близки к таковым для бромистого бутила (68), бромбензола (40) и хлорбензола (40)¹.

Установленная величина основности для бромформа "В"=53 заметно больше, нежели для хлороформа "В"=14, что совпадает с известным увеличением основности в ряду галогензамещенных $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$, но меньше нежели установленное в¹⁰ значение "В"=67.

Полученные данные показывают, что шкала основностей "В" является более дифференцированной по сравнению со шкалой Кам-лета-Тафта согласно которой для всех этих соединений $V=0$ ¹². Определенные нами значения $\Delta \rho_{OH}$ для *l*-метилнафталина "В"=64 немного больше значений, приведенных в работах^{13,14}, в которых "В"=52; .53 соответственно.

Бутилацетат и трибутилфосфат являются широкоприменяемыми экстрагентами и полученные нами величины их основностей могут иметь значение при расчете экстракционных равновесий. Низкое значение основности CCl_3COOMe согласуется с отмеченной выше закономерностью – снижением величин "В" с введением электроотрицательных заместителей в молекулу: так для $CH_2ClCOOEt$ "В"=125, для $CHCl_2COOEt$ "В"=119¹, для OH_3COOMe "В"=345, для CCl_3COOMe "В"=172¹⁵.

Величина основности для *N*-метилпирролидона уточнена нами "В"=357 по сравнению с "В"=341 в работе¹⁵. В этой же работе мы отмечаем и ряд других существенных отклонений от усредненных в¹ значений, например для тетрагидрофурана "В" в¹⁵ равно 365, а в¹ "В"=287, для ацетона соответственно 193 и 224, для ацетонитрила "В"=178 против 160 в¹ и т.п.

Величины основностей *N,N*-диалкилсульфамидов "В"=150–160 близки к определенному в работе¹⁶ значению "В" для родственного $MeSO_2NMe_2$ "В"=139; для фенилсодержащих соединений величины основностей немного ниже. Можно упомянуть, что экспериментально определенная величина основности для $EtSO_2NMe_2$ "В"=158 совпадает с величиной, вычисленной на основании растворимости в этом растворителе $CHClF_2$ "В"=157¹⁷, что последний раз подтверждает универсальность применения принципа ЛСЗ. Правда, для остальных трех сульфамидов такой хорошей сходимости между спектрально определенными величинами основности и расчетом на основании растворимости газа нет, что, возможно, обусловлено использованием для расчета упрощенного уравнения, не учитывающего роли параметра электрофильности среды при сольватации растворяющегося $CHClF_2$.

Таблица

Основности растворителей

№ : Растворитель	"В"	№ : Растворитель	"В"
Галогенпроизводные		Сложные эфиры	
1. Трихлорэтилен	10	11. Бутилацетат	158
2. Тетрахлорэтан	29	12. Метилтрихлорацетат	87
3. Тетрахлорэтилен	2	13. Трибутилфосфат	336
4. Пентахлорэтан	12	14. β -Пропиолактон	160
5. п-Хлортолуол	41	15. γ -Пропансульфатон	135
6. Бромистый этил	79	Амиды и сульфамиды	
7. Бромформ	32	16. N-Метилпирролидон	357
8. м-Бромтолуол	53	17. $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	152
9. α -Бромнафталин	37	18. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	158
Углеводороды		19. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	159
10. α -Метилнафталин	64	20. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)$	152

Литература

1. И.А.Коппель, А.И.Пау. Реакц.способн.орган.соед. II, №1, 121 (1974).
2. M.J.Kamlet, R.W.Taft. J.Amer.Chem.Soc., 98, n.2, 377 (1976).
3. В.Гутман. Химия координационных соединений в неводных растворах. М., "Мир" с.22-48 (1971).
4. I.A.Koppel, V.A.Palm. In:Advances in linear free energy relationships. Ed.N.B.Chapman, Plenum Press, London 1972, 203.
5. Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг, Р.В.Сендега., О.Е.Туркевич ДАН УССР, II, 991 (1976).
6. Р.Г.Макитра, Я.Н.Пириг. Реакц.способн.орган.соед. 17, №2, 184 (1980).
7. И.А.Коппель, А.И.Пау, В.О.Пихл. Реакц.способн.органич.соед. 10, 4, 921 (1973).

8. L.J.Bellamy, H.E.Hallam, R.L.Williams. Trans.Faraday Soc., 54, 1120(1958).
9. Р.Г.Макитра, Я.Н.Пирог. Ж.прикл.спектр 33, №6, 1076. (1980)
10. E.Osawa, Z.Yoshida. Spectrochim.Acta, 23 A, 2029 (1967).
11. V.Bekarek, M.Knopova. Collect.Czech.Chem.Comm., 42, n.6, 1976 (1977).
12. M.J.Kamlet, J.L.Abboud, H.Abraham, R.W.Taft. J.Org. Chem., 48, n.17, 2877 (1983).
13. Z.I.Yoshida, E.Osawa. J.Amer.Chem.Soc., 88, n.17, 4019 (1966).
14. Z.I.Yoshida, T.Kato, S.Osawa. J.Org.Chem., 32, n.9, 2803 (1967).
15. D.P.Eyman, R.S.Drago. J.Amer.Chem.Soc., 88, n.7, 1617 (1966).
16. L.Pikkarainen. Finn.Chem.Lett., No 2, 33(1980).
17. Р.Г.Макитра, Я.Н.Пирог, Т.И.Политанская, М.Моин. Ж.физ. хим., 55, №3, 758, (1981)

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ 1,1-ДИМЕТОКСИ-2,4,6-ТРИ-
НИТРОЦИКЛОГЕКСАДИЕНАТА-2,5 НАТРИЯ В СПИРТАХ.

А.И.Глаз, Л.П.Сивая, Л.Н.Савинова,
Т.В.Голополосова, С.С.Гитис

Тульский государственный педагогический институт
им.Л.Н.Толстого, г. Тула

Поступило 10 августа 1984 г.

Спектрофотометрически измерена кинетика разложения 1,1-диметокси-2,4,6-тринитроциклогексадиената натрия в спиртах C_1-C_4 . Установлена удовлетворительная корреляция между $\lg k$ и pK_a спирта, а также σ^* . Поскольку процесс контролируется, в основном, энтропией активации, высказано предположение о существенном вкладе стерических факторов. Действительно, обнаружена превосходная корреляция между $\lg k$ и $E_s^C R$ спиртов.

Кондуктометрические измерения показали, что при концентрациях, используемых в кинетических опытах (10^{-4} – $10^{-5}M$), кажущаяся степень диссоциации близка к единице и поэтому реагирующими частицами являются анионы σ^- -комплекса. Однако при концентрациях порядка $1 \cdot 10^{-3}M$ и выше в растворах обнаруживаются и ионные пары, доля которых возрастает с уменьшением полярности спирта.

Скорость активированного нуклеофильного замещения, как известно, определяется стабильностью промежуточных σ^- -комплексов, которая в свою очередь в значительной степени зависит от состава и свойств среды ¹. В частности, в мало-полярных апротонных растворителях существенную роль играют ионные ассоциаты ². В водных растворах важным фактором

становится рН среды ^I. Однако до настоящего времени нет сведений о влиянии на скорость разложения анионных σ -комплексов Джексона-Мейзенгеймера природы протонных растворителей.

Вследствие этого, целью данной работы явилось исследование кинетики разложения I, I-диметокси-2,4,6-тринитроциклогексациената-2,5 натрия в алифатических спиртах. Скорость реакции измерялась спектрофотометрически по изменению оптической плотности исследуемого раствора в коротковолновом максимуме поглощения, который характеризуется большей интенсивностью ($\lambda_{\text{max}} = 414-420$ нм). Линейный характер зависимости логарифма оптической плотности от времени свидетельствует о первом порядке реакции по разлагающемуся комплексу. Кроме того, величина рассчитанной константы скорости сохраняется постоянной при изменении начальной концентрации исследуемого продукта. Псевдопервый порядок реакции разложения σ -комплекса наблюдался для всех изученных спиртов.

Результаты измерений представлены в таблице I, из которой видно, что скорость реакции разложения σ -комплекса 2,4,6-тринитроанизола с метилатом натрия уменьшается в ряду: $\text{C}_1\text{H}_3\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} > \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} > \text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH} > \text{изо-C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

Для аналогичной реакции в водном слабощелочном растворе Мурто предложил бимолекулярный механизм разложения ^I, который подтверждается найденными им отрицательными значениями объема и энтропии активации ^I.

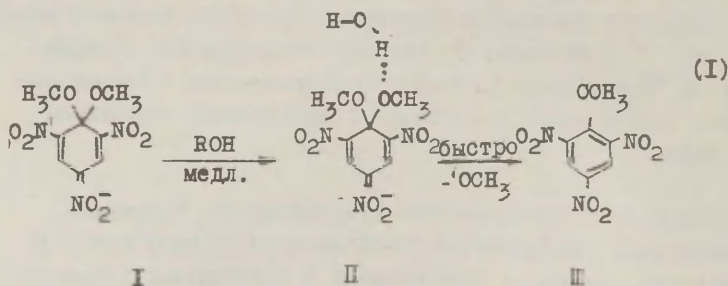


Таблица I.

Константы скорости разложения σ^- -комплекса (I).

№	ROH	pK_a^3	σ^{*4}	E_s^5	$k \cdot 10^4, c^{-1}$
1	CH_3OH	15,09	0,000	0,000	18,0 ⁶
2	C_2H_5OH	15,93	-0,100	-0,38	10,5
3	C_3H_7OH	16,10	-0,115	-0,67	8,20
4	C_4H_9OH	-	-0,130	-0,70	6,30
5	1 - C_3H_7OH	17,10	-0,190	-1,08	4,37
6	1 - C_4H_9OH	-	-0,210	-1,24	3,60
7	H_2O	15,74	-0,490	0,32	5,75 ⁶

Если предположить, что в спиртовых растворах реализуется подобный механизм, то следует ожидать влияния на скорость реакции кислотности спирта, которая, в свою очередь, связана с электронодонорными свойствами алкильных групп. Действительно, методом наименьших квадратов⁷ установлена корреляционная зависимость логарифма константы скорости разложения ($\lg k$) σ^- -комплекса (I) от величин σ^- -констант радикалов спирта (σ^*) с коэффициентом корреляции 0,985 ($s = 0,048$).

Полученные положительные величины реакционной константы ρ в уравнении $\lg k = -2,75 + 3,39 \sigma^*$ свидетельствуют о том, что исследуемый процесс является электрофильным по отношению к субстрату⁸. Следовательно, σ^- -комплекс в реакции выступает как нуклеофильная частица, и, в случае образования им в растворе ионных пар, последние должны быть менее реакционноспособны, чем его свободные анионы.

Таким образом, уменьшение скорости реакции может быть обязано возрастанию концентрации ионных пар при переходе от метанола к менее полярным гомологам⁹. Однако анализ показал, что между значениями логарифма константы скорости разложения ($\lg k$) и величиной обратной диэлектрической проницаемости ($1/D$) спирта нет удовлетворительной корреля-

ции ($r = 0,924$, $s = 0,152$).

Прямое кондуктометрическое определение диссоциации исследуемого комплекса в спиртовых растворах свидетельствует о том, что при концентрациях $-1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, которые использовались для кинетических измерений, 1,1-диметокси-2,4,6-тринитроциклогексанид-2,5 натрия диссоциирован полностью (таблица 2). В то же время при его содержании выше $2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ кажущаяся степень диссоциации (α) даже в метаноле становится меньше единицы и резко падает с уменьшением диэлектрической проницаемости (Д) спирта (табл.2).

Таблица 2.

Данные кондуктометрических и спектральных исследований σ -комплекса (I) в спиртах.

№	спирт	Д 10	$K_d \cdot 10^4 \text{ М}$	α_1	α_2	λ_{max}
				$C=1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$	$C=1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$	
1	CH_3OH	32,6	40,0	0,82	1,00	4I9
2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	24,3	27,2	0,78	1,00	4I8
3	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	20,1	2,80	0,41	0,85	4I7
4	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	18,3	2,06	0,38	0,84	4I6
5	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	17,9	1,41	0,31	0,84	4I5
6	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	17,2	0,84	0,26	0,75	4I4

Таким образом, при высоких концентрациях скорость разложения будет существенно зависеть и от этого фактора среды.

Исследование температурной зависимости разложения σ -комплекса (I) позволило установить активационные параметры реакции. Как видно из таблицы 3, энергия активации процесса мало изменяется в зависимости от природы спирта. Это свидетельствует о том, что разложение контролируется энтропийным фактором. Последнее позволяет ожидать существенного вклада в скорость реакции стерических эффектов. Действительно, анализ дает превосходную корреляцию между $\lg k$ и величинами E_s^c алкильных радикалов спиртов ($r = 0,992$; $s = 0,036$). Полученные данные согласуются с

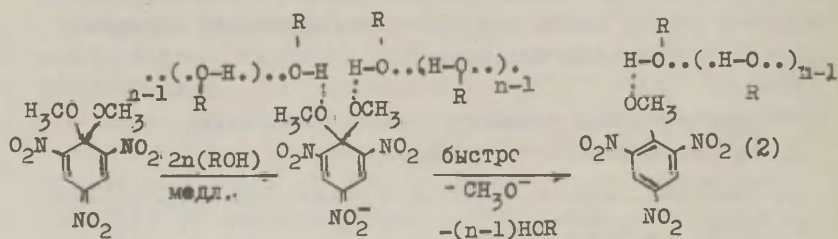
предполагаемым механизмом реакции: разветвление алкильного радикала спирта должно затруднять специфическую сольватацию атомов кислорода метоксигрупп.

Таблица 3.

Энергетические параметры реакции разложения
б'-комплекса (I) спиртами.

№	Спирт	$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$			$E,$ кДж/мол	$\lg A$	ΔS^\ddagger кДж/мол· град.
		15°C	25°C	35°C			
1	C ₂ H ₅ OH	4,60	10,5	23,4	61,09	41,88	-96,57
2	C ₃ H ₇ OH	3,16	8,20	15,8	59,04	40,27	-105,39
3	C ₄ H ₉ OH	-	6,30	13,5	58,12	39,48	-110,83
4	C ₃ H ₇ OH	-	4,37	9,30	57,57	38,91	-115,69
5	C ₄ H ₉ OH	-	3,16	6,50	54,98	36,87	-128,49

Из корреляционных зависимостей $\lg k$ от всех изученных факторов выпадают соответствующие значения для воды. На наш взгляд, это связано с ее строением в жидком состоянии. Известно, что вода образует трехмерные тетраэдрические каркасы типа структуры льда, в которых каждая молекула достаточно прочно соединена водородными связями с четырьмя соседними ^{II}. Поэтому их активность в гидратации реакционного центра понижена по сравнению с сольватацией спиртами, у которых наблюдаются лишь линейные цепочки ^{I2} за счет образования водородных связей. Таким образом, при взаимодействии б'-комплекса с протонодонорным растворителем, являющимся и атакующим агентом и средой, структура раствора также играет достаточно важную роль. Поэтому в механизме реакции следует учитывать и этот фактор. В частности, в спиртах процесс разложения может быть представлен схемой (2):



Естественно, что одновременно идет сольватация всех атомов кислорода нитрогрупп. Однако влияние этого явления на скорость разложения значительно меньше. К тому же сольватация должна действовать в противоположном направлении, стабилизируя комплекс. Поэтому для простоты в схеме (2) она не показана. На наш взгляд, структура растворителя должна учитываться и при рассмотрении механизма разложения σ^- -комплекса водой.

Таким образом, скорость разложения I,I-диметокси-2,4,6-тринитроциклогексадиената-2,5 натрия зависит, в основном, от кислотности и структуры растворителя. Роль полярности среды может стать существенной при высоких концентрациях σ^- -комплекса или низких значениях диэлектрической проницаемости раствора.

Экспериментальная часть.

Получение σ^- -комплекса (I) осуществлялось ранее описанным способом ¹³. Используемые растворители очищались по известным методикам ¹⁴. Техника кинетических измерений описана нами ранее ⁶. Полученные экспериментальные данные обрабатывались по уравнению первого порядка:

$$kt = 2,303 (\lg A_0 - \lg A).$$

Активационные параметры рассчитывались по уравнениям:

$$E = \frac{4,57 \cdot T_I \cdot T_2 \cdot (\lg k_1 - \lg k_2)}{T_I - T_2}$$

$$\lg A = \lg k + E/4,57 \cdot T$$

$$k = 2,0845 \cdot 10^{10} \cdot T \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R} \cdot e^{-E/RT} \quad 15.$$

Константы диссоциации σ -комплекса (I) в спиртах определялись графическим методом Крауса-Брея¹⁶. Кондуктометрические измерения проводились по известной методике в пирексовой ячейке Джонса-Боллингера¹⁷. Вычисление корреляционных параметров проводили с помощью метода наименьших квадратов⁸.

ЛИТЕРАТУРА.

1. J. Murto, J. Vainioppaa, Suomen Kemistilehti B 39, I33, I38 (1966).
2. Голополосова Т.В., Глаз А.И., Савинова Л.Н., Каминский А.Я. Сб. "Синтез, анализ и структ. орг. соед.", Тула, в.10, 56 (1980).
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика, Мир, М., 22, 1976.
4. Справочник химика, Химия, М., т.3, 954, 1966.
5. Справочник химика, Химия, М., т.3, 956, 1966.
6. Морозова Т.И., Гитис С.С., Каминский А.Я., Глаз А.И., Сб. "Синтез, анализ и структ. орг. соед.", Тула, в. 4, 73 (1972).
7. Н.Н. Jaffe, Chem. Revs., 53, 191 (1953).
8. Жданов Ю.А., Минкин В.И. Корреляционный анализ в органической химии, изд РГУ, Ростов, 36, 1966.
9. Гитис С.С., Каминский А.Я., Глаз А.И., Савинова Л.Н., Голополосова Т.В. ДАН СССР, 260, 365 (1981).
10. Гордон Р., Форд Р., Спутник химика, Мир, М., 12-17, 1976.
11. Бернал Д., Фаулер Р., УФН, 14, 586 (1934).
12. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей. Высшая школа, М., 202, 1971.
13. Гитис С.С., Глаз А.И., Морозова Т.И., Чурочкин В.Н., Гитис Л.С., Пинаева Н.И. Сб. "Синтез, анализ и структ. орг. соед." Тула, в. 3, 96 (1971).
14. Вайсбергер А., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. ИЛ, М., 1958.
15. Яцимирский М.К. Кинетические методы анализа. Химия, М., 23, 51, 1967.

16. Филалков Д.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А., Физическая химия неводных растворов. Химия, Л., гл. IX, 1973.
17. Голополосова, Т.В., Глаз А.И., Савинова Л.Н., Рабинович Р.С. Сб. "Синтез, анализ и структ. орг. соед.", Тула, в. II, 14 (1981).

ОБ "ОРТО-ЭФФЕКТЕ" В РЯДУ ОСНОВАНИЙ ТИПА ТРИАРИЛКАРБИНОЛОВ

Д.А.Опарин

Отдел регуляции обмена веществ АН БССР, Гродно, 230009

Поступило 10 августа 1984 г.

На основании анализа констант кислотно-основных равновесий с участием имеющих орто-заместители карбинольных оснований 10 реакционных серий сделан вывод об электронной природе "орто-эффекта". Количественно охарактеризована мера изменения влияния орто-заместителей (CH_3 , CH_3O , Cl , Br) при переходе от одной реакционной серии к другой.

В серии работ 1-4 по изучению влияния различных фрагментов структуры на устойчивость красителей трифенилметанового ряда (производные малахитового зеленого, антипиринового оранжевого, 3,3'-диметоксибензаурина) было показано, что введение в орто-положение непосредственно связанного с карбониевым центром арила сульфо-, нитрогрупп, атомов галогенов и других заместителей, приводит к уменьшению степени гидролиза красителей. На основании этих данных было постулировано⁵, что любые как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители, находящиеся в орто-положении арила, повышают устойчивость красителей к гидролизу по сравнению с соединениями, не содержащими заместителей в бензольном кольце, или пара-изомерами. Для соединений, содержащих в орто-положении такие электроноакцепторные группы как атомы галогенов, NO_2 , SO_3H повышение устойчивости красителей объясняется за счет наложения более сильного и противоположного по знаку эффекта экранирования центрального углеродного атома этими заместителями, пропорционального объему группировки.

Аналогичное влияние орто-заместителей наблюдалось и при переходе от производных трифенилметанового ряда к сходным по характеру сопряжения и механизму моляризации с последними изоиндолиниевым ионам⁶. Однако, при изучении устойчивости кислородных⁷⁻¹¹ и сернистых¹² аналогов изоиндолиниевых ионов было установлено, что для этих соединений вышеуказанная закономерность не всегда соблюдается. Так, например, катионы 3,3-(R)₂-I-арилфталилия (R = CH₃, C₂H₅, изо-C₃H₇, C₆H₅) и 3,3-диметил-I-арилтиофталилия, содержащие в орто-положении I-арила группы CH₃ и CH₃O, более стабильны по сравнению с соответствующими катионами I-фенил(тио)фталилия, однако о-толил стабилизирует ионы эффективнее, чем п-толил, тогда как для о- и п-анизолов имеет место обратная зависимость. Введение же атомов хлора и брома в орто-положение арила в 3,3-диметил-I-арилфталилиевых ионах вызывает дестабилизацию последних по сравнению как с их пара-изомерами, так и с катионами с незамещенным фенилом. Следует отметить, что для серий 3,3-(R)₂-I-арилфталилиевых ионов с падением эффективной электроотрицательности R-групп в ряду C₆H₅, CH₃, C₂H₅, дейокализирующим положительный заряд на центральном углеродном атоме, различия в значениях pK_R⁺ орто- и пара-изомеров для толилов увеличиваются, а для анизолов — уменьшаются¹¹.

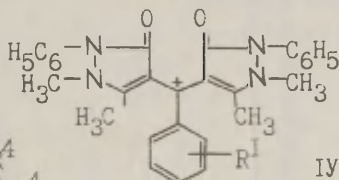
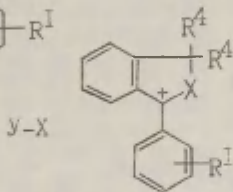
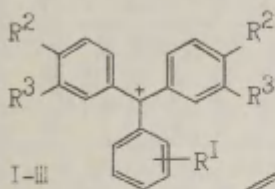
Наконец, при изучении влияния орто-заместителей на положение кислотно-основного равновесия с участием таких малоосновных псевдооснований как триарилкарбинолы установлено¹³, что в данной реакционной серии уже ни один из исследованных орто-заместителей (CH₃, CH₃O, Cl, Br) по сравнению с пара-изомерами не повышает устойчивости ионов. В отношении же незамещенных катионов только о-толил обладает незначительным стабилизирующим действием.

Таким образом, в ряду оснований типа триарилкарбинолов влияние орто-заместителей на стабильность ионизированных форм не однозначно и "орто-эффект" в данном случае нельзя рассматривать только как стерическое взаимодействие близлежащих групп. Учитывая приведенные данные, а также результаты работы¹⁴, в которой было показано для красителей группы антипиринового оранжевого, что для орто-замещенных производных

логарифмы констант равновесия находятся в линейной зависимости от соответствующих индукционных постоянных, можно сделать следующее заключение. В ряду карбинольных оснований "орто-эффект" представляет собой в общем случае электронный эффект, состоящий из "нормальной" компоненты (индукционный эффект) и компоненты, связанной со сближением орто-групп (резонансный эффект)¹⁵. При рассмотрении кислотно-основных превращений слабых карбинольных оснований нельзя не учитывать и образование прочных внутримолекулярных водородных связей в псевдооснованиях между орто-заместителями и гидроксильной группой, сдвигающих равновесие в сторону ковалентных форм II-III,¹⁶

Поскольку для оснований ряда триарилкарбинолов влияние орто-заместителей, как показано выше, зависит от типа реакционной серии и определяется электронными факторами, то для количественной оценки орто-эффекта в данной работе мы использовали тот же подход, основанный на функциональной зависимости эффекта заместителя от состояния реакционного центра, что и ранее¹⁷ при интерпретации эффектов пара- и мета-замещенных арилов.

С этой целью проведен анализ значений $\lg K_{R^+}$ орто-замещенных и незамещенных катионов 10 реакционных серий оснований типа триарилкарбинолов различного химического строения:



- I $R^2 = (CH_3)_2N$, $R^3 = H$,
 II $R^2 = C^-$, $R^3 = CH_3O$,
 III $R^2 = R^3 = H$,

- Y $R^4 = CH_3$, $X = O$,
 VI $R^4 = C_2H_5$, $X = O$,
 VII $R^4 = \text{изо-}C_3H_7$, $X = O$,
 VIII $R^4 = C_6H_5$, $X = O$,
 IX $R^4 = CH_3$, $X = S$,
 X $R^4 = C_6H_5$, $X = N-C_6H_5$.

Таблица I

Значения констант кислотно-основных равновесий для производных серий I-X

№ се- рии	$R^I, \lg K_R^+$								
	H	o-CH ₃	p-CH ₃	o-CH ₃ O	p-CH ₃ O	o-Cl	p-Cl	o-Br	p-Br
I	-6,94 ¹⁸	-9,03 ¹⁹	-7,27 ³	-	-	-7,5 ⁵	-6,7 ²⁰	-8,3 ²¹	-6,65 ²²
II	-10,98 ⁴	-	-	-	-	-12,21 ⁴	-10,88 ⁴	-12,54 ⁴	-
III	+6,63 ²³	+5,97 ¹³	+5,41 ²³	+6,75 ¹³	+3,40 ²³	+8,37 ¹³	+7,08 ¹³	+8,24 ¹³	+7,25 ¹³
IV	-6,60 ²⁴	-7,92 ²⁵	-7,00 ²⁵	-7,50 ^I	-7,48 ²⁵	-6,85 ^I	-6,13 ²⁴	-7,17 ²⁵	-6,00 ²⁵
V	+1,77 ²⁶	+0,31 ⁷	+0,83 ²⁶	+0,98 ⁷	-0,56 ²⁶	+2,91 ⁷	+2,18 ²⁷	+2,73 ⁷	+2,37 ²⁸
VI	+0,94 ⁸	-0,72 ⁸	-0,05 ⁸	-0,03 ⁹	-1,38 ⁹	-	+1,59 ⁹	-	+1,76 ⁹
VII	-0,71 ¹⁰	-2,06 ¹⁰	-1,64 ¹⁰	-	-	-	-	-	-
VIII	+3,74 ²⁹	+2,27 ¹¹	+2,74 ¹¹	+2,80 ¹¹	+1,06 ¹¹	-	+4,12 ¹¹	-	-
IX	+0,72 ³⁰	-0,34 ¹²	-0,22 ³¹	-0,76 ⁹	-1,22 ³¹	-	+1,24 ³¹	-	+1,34 ³¹
X	-7,30 ³²	-9,80 ⁶	-7,66 ³²	-9,66 ⁶	-8,20 ³²	-	-	-	-

Для анализа выбраны заместители как электронодонорного, так и электроноакцепторного характера: $R^I = o\text{-CH}_3$, $o\text{-CH}_3O$, $o\text{-Cl}$, $o\text{-Br}$ (табл. I). Для сопоставления в табл. I приведены также значения $\lg K_{R^+}$ их пара-изомеров. Как и в работе ¹⁷ в качестве критерия состояния реакционного центра взяты значения $\lg K_{R^+}$ для производных с незамещенным фенилом как отражающие в какой-то степени величину $+\delta$ -заряда на центральном углеродном атоме.

Анализ данных табл. I показывает, что логарифмы констант равновесия для соединений с орто-заместителями ^{*}, как и в случае их пара-изомеров ¹⁷, находятся в линейной зависимости от величин $\lg K_{R^+}$ для соединений с незамещенным фенилом:

$$\lg K_{R^+}(R^I) = d \cdot \lg K_{R^+}(H) + \lg K_{R^+}^0(R^I), \quad (I)$$

что подтверждает электронную природу "орто-эффекта".

Параметры уравнения (I) приведены в табл. 2. Как видно из этой таблицы, суммарные эффекты всех исследованных орто-заместителей весьма чувствительны (d) к величине локализованного на C^I $+\delta$ -заряда и превосходят по чувствительнос-

Таблица 2

Параметры уравнения (I)

R^I	$d \pm S_d$	$\lg K_{R^+}^0(R^I) \pm S$	r	n	Диапазон изменения $\lg K_{R^+}(H)$, лог. ед.
$o\text{-CH}_3$	$1,08 \pm 0,03$	$-1,44 \pm 0,39$	0,998	9	13,9
$o\text{-CH}_3O$	$1,17 \pm 0,03$	$-1,25 \pm 0,29$	0,999	6	13,9
$o\text{-Cl}$	$1,17 \pm 0,01$	$+0,71 \pm 0,15$	1,000	5	17,6
$o\text{-Br}$	$1,19 \pm 0,02$	$+0,43 \pm 0,34$	0,999	5	17,6

^{*}) Значение $\lg K_{R^+}$ для соединения с $o\text{-CH}_3O$ в серии IV обнаруживает значительное отклонение от линии регрессии, поэтому при определении параметров уравнения (I) и в дальнейших расчетах его не использовали.

ти пара-изомеры (см. ¹⁷). Именно различная тенденция изменения суммарного эффекта в зависимости от состояния реакционного центра для орто- и пара-замещенных арилов в сопоставлении с соединениями с незаменным фенилом и приводит к тому, что орто-заместители в той или иной реакционной серии могут стабилизировать или дестабилизировать катионы в сравнении с незаменными соединениями или пара-изомерами. Это наглядно видно на рис. I, где для иллюстрации приведены зависимости $\lg K_{R^I}^{R^I} (R^I = o\text{-Cl, } p\text{-Cl, H}) = f [\lg K_{R^I}^{R^I} (H)]$. Так,

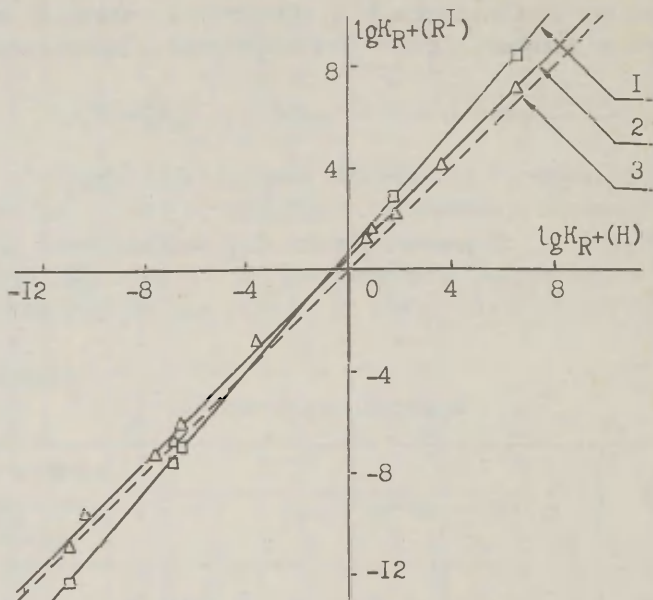


Рис. I. Зависимость $\lg K_{R^I}^{R^I} = f [\lg K_{R^I}^{R^I} (H)]$ для $R^I = o\text{-Cl}$ (1), $R^I = p\text{-Cl}$ (2) и $R^I = H$ (3).

введение в орто-положение арила хлора будет приводить к стабилизации катионов по сравнению с соединениями с незаменным фенилом для реакционных серий, характеризующихся $\lg K_{R^I}^{R^I} (H) < -4,2$, а по сравнению с пара-изомерами - для серий с $\lg K_{R^I}^{R^I} (H) < -1,3$.

Наличие линейной корреляции между величинами $\lg K_{R^+}(R^I)$ и $\lg K_{R^+}(H)$ для исследованных орто-заместителей в ряду оснований типа триарилкарбинолов, позволяет рассчитать по уравнению (2) ¹⁷ их константы с учетом изменения эффектов этих заместителей в зависимости от состояния реакционного центра и которые составят единую шкалу с соответствующими постоянными для мета- и пара-замещенных арилов:

$$\sigma_d^+ = 0,227 \cdot [(d-I) \cdot \lg K_{R^+}(H) + \lg K_{R^+}^0(R^I)] \quad (2)$$

Для реакционных серий I-X нами показано, что величины $\lg K_{R^+}$ для орто-, мета- и пара-замещенных соединений обнаруживают единую корреляцию с величинами σ_d^+ (рис.2).

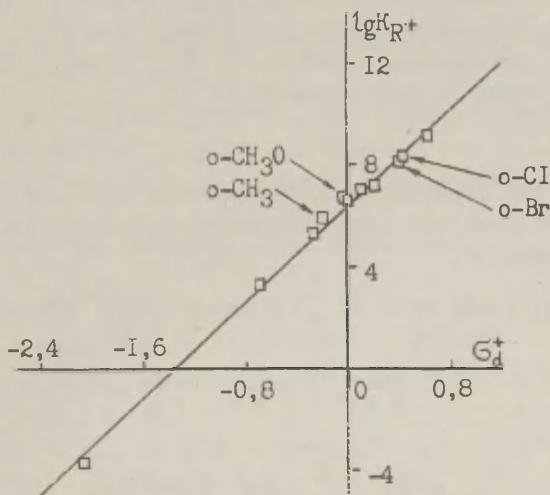


Рис. 2. Зависимость $\lg K_{R^+}(R) = f(\sigma_d^+)$ для реакционной серии III.

В табл.3 представлены полученные при этом значения коэффициентов корреляции r и стандартных отклонений S . Как видно из табл.3 и рис.2 найденные величины σ_d^+ для o-CH₃, o-CH₃O, o-Cl и o-Br во всех реакционных сериях в достаточно

Таблица 3

Параметры корреляционных уравнений

$$\lg K_{R+(R)} = g \cdot \zeta_d^+ + \lg K_{R+(H)}$$

№ серии	n	r	S	№ серии	n	r	S
I	13	0,984	0,20	УI	12	0,997	0,17
II	6	0,992	0,12	УII	4	0,972	0,18
III	11	0,998	0,25	УIII	8	0,996	0,23
IУ	14	0,983	0,26	IX	12	0,996	0,18
У	14	0,999	0,10	X	7	0,985	0,22

Примечание. Помимо приведенных в табл. I значений $\lg K_{R+}$ при корреляции были использованы величины $\lg K_{R+}$, приведенные в работе ^{I7} (для серий I, III-X) и работе ⁴ (для серии II).

полной степени отражают суммарное влияние этих заместителей на положение кислотно-основных равновесий с участием карбинольных оснований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург О.Ф., Иоффе Д.В., ЖОХ, 1955, т.25, в.3, с.1739-1743.
2. Гинзбург О.Ф. В сб. "Некоторые вопросы синтеза и применения красителей", Л., 1956, с.120.
3. Гинзбург О.Ф., Завлин П.М., ЖОХ, 1957, т.27, в.3, с.678-681.
4. Иоффе И.С., Беленький Б.Г., ЖОХ, 1954, т.24, в.2, с.343-352.
5. Гинзбург О.Ф. Докт. дисс., Л., 1957.

6. Самарцева И.В., Шеляпин О.П., Павлова Л.А., *ЖОрХ*, 1969, т.5, в.6; с.1129-1134.
7. Павлова Л.А., Сорокина В.С., *ЖОрХ*, 1968, т.4, в.12, с. 2228-2235.
8. Fabrycy A., Grabowski K., Kaminska M., *Rocz. Chem.*, 1977, v.51, p.1081-1086.
9. Фабрицы А., Грабовски К., Каминска М., *ЖОрХ*, 1977, т.13, в.12, с.2601-2604.
10. Фабрицы А., Грабовски К., Каминска М., *ЖОрХ*, 1979, т.15, в.6, с.1261-1264.
11. Опарин Д.А., Мелентьева Т.Г., Павлова Л.А., *ЖОрХ*, 1981, т.17, в.10, с.2221-2225.
12. Опарин Д.А., Мелентьева Т.Г., Павлова Л.А., *ЖОрХ*, 1979, т.15, в.5, с.1050-1059.
13. Опарин Д.А., Мелентьева Т.Г., Павлова Л.А., *ЖОрХ*, 1984, т.20, в.10, в печати.
14. Синев В.В., *Реакц. способн. орг. соед.*, 1966, т.3, с.44.
15. Chartow M. *The Quantitative Treatment of the Ortho Effect*. In: *Progress in Physical Organic Chemistry*, 1971, v.8, p.235.
16. Павлова Л.А., Сорокина В.С., *ЖОрХ*, 1968, т.4, в.4, с.717-718.
17. Опарин Д.А., Мелентьева Т.Г., Павлова Л.А., *Реакц. способн. орг. соед.*, 1981, т.18, в.2(66), с.301-311.
18. Гинзбург О.Ф., Мельникова Н.С., *ЖОХ*, 1955, т.25, в.6, с. 1156-1161.
19. Ekström C.-G., *Acta Chem.Scand.*, 1965, v.19, p.1381-1390.
20. Гинзбург О.Ф., Завлин П.М., *ЖОХ*, 1961, т.31, в.1, с.75-80.
21. Gillois M., Rumpf P., *C.r.*, 1954, v.238, p.591.
22. Идлис Г.С. Канд. дисс., Л., 1966.
23. Deno N.C., Berkheimer H.E., Evans W.L., Peterson H.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, v.81, No 10, p.2344-2347.
24. Гинзбург О.Ф., *ЖОХ*, 1953, т.23, в.9, с.1504-1509.
25. Синев В.В., Квят Э.И., Гинзбург О.Ф., *ЖОХ*, 1966, т. 36, в.9, с.1595-1601.

26. Мелентьева Т.Г., Павлова Л.А., ЖОХ, 1965, т.35, в.10, с. 1739-1742.
27. Fabrycy A., Glinka H., Roczn.Chem., 1967, v.41, p.77-87.
28. Glinka H., Fabrycy A., Roczn.Chem., 1970, v.44, p.93-101.
29. Павлова Л.А., Самарцева И.В., ЖОрХ, 1966, т.2, в.10, с. 1785-1790.
30. Соловейчик И.П., Мелентьева Т.Г., Опарин Д.А., Павлова Л.А., ЖОрХ, 1974, т.10, в.3, с.611-615.
31. Опарин Д.А., Мелентьева Т.Г., Павлова Л.А., ЖОрХ, 1976, т.12, в.12, с.2616-2620.
32. Павлова Л.А., Самарцева И.В., ЖОрХ, 1968, т.4, в.4, с. 716-717.

УДК 541.6 + 543.51

ПРИМЕНЕНИЕ ВНУТРЕННИХ ШКАЛ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ ДЛЯ
КОРРЕЛЯЦИИ СРОДСТВ К ПРОТОНУ

И.А. Коппель, У.Х. Мельдер

Лаборатория химической кинетики и катализа Тартуского
госуниверситета, 202400 Тарту, Эст. ССР

Поступило 20 июня 1984 г.

Проведена корреляция средств к протону соединений различных классов с использованием внутренних операционных шкал заместителей. В рамках этого подхода показано, что в ряде случаев влияние заместителей на средство к протону является неаддитивным. Однако, по аналогии с потенциалами ионизации, изопараметрическое значение параметра заместителя не может быть достигнуто на базе существующих экспериментальных данных ни в одной из рассмотренных серий.

В двух других работах^{1, 2} т.н. внутренние операционные шкалы³⁻⁻⁶ X_i' и Y_j' мер воздействия заместителей X_i и Y_j были использованы для количественной корреляции одновременного неаддитивного влияния указанных заместителей на потенциалы ионизации $IP(X_i, Y_j)$ соединений X_iZY_j , где Z -- центр ионизации, используя уравнение типа:

$$IP(X_i, Y_j) = a_0 + a_1 X_i' + a_2 Y_j' + \alpha X_i' Y_j' \quad (1)$$

где a_0 , a_1 , a_2 и α -- постоянные,

$$a \quad X_i' = IP(X_i, Y_0) - IP(X_0, Y_0) \quad (2)$$

$$и \quad Y_j' = IP(X_0, Y_j) - IP(X_0, Y_0) \quad (3)$$

По определению $a_0 = IP(X_0, Y_0)$; а $a_1 = a_2 = 1$

Последние обстоятельства делают указанный простой подход весьма удобным, особенно для детектирования наличия относительно слабого неаддитивного однородного или квазиоднородного воздействия влияющих факторов (в данном случае -- заместителей X_1 и Y_j).

Ранее корреляция эффектов строения на сродство к протону нейтральных и анионных оснований осуществлялась⁷ с использованием внешних (конвенциональных) характеристик заместителей (их индукционные и резонансные константы, поляризуемость и числа водородных атомов, связанных непосредственно или в α -положении к реакционному центру). Было показано, что в некотором приближении экспериментальные данные могут быть описаны и в рамках уравнения, предполагающего аддитивное влияние эффектов заместителей. Для сравнения, в настоящей работе анализ влияния указанных эффектов строения будет проведен в рамках подхода, основанного на применении внутренних шкал заместителей в виде уравнения (I). Используемые для анализа данные по сродствам к протону, в основном, взяты из нашей предыдущей работы⁸.

Включались как алкильные, так и электроотрицательные заместители.

Статистическая обработка данных проведена по методу наименьших квадратов, используя программу, составленную проф. В.А. Пальмом и описанную в ее основных чертах в работе⁹. Выборка включенных шкал и перекрестного члена определяется по критерию Фишера (на уровне 95%), а исключение значимо отклоняющихся точек производится по критерию Стюдента (95% уровень риска).

Результаты статистической обработки данных приведены в табл. I.

Таблица I

Корреляция влияния заместителей на сродство к протону различных классов нейтральных и анионных оснований в рамках уравнения (I)^а

Серия		a_0	a_1	a_2	α	n	R	s
I	2	3	4	5	6	7	8	9
I.1.	$X_1OY_J^6$	187.1 (1.1)	0.886 (0.029)	0.905 (0.033)	-	29 (8)	0.987	I.I
I.2.	"	187.1 (1.1)	0.929 (0.038)	0.924 (0.034)	-0.0589 (0.0299)	29 (7)	0.988	I.I
I.3. ^B	"	186.8 (0.32)	0.996 (0.012)	0.968 (0.011)	-0.0155 (0.0017)	25 (4)	0.999	0.3
2.1. ^Г	$X_1COY_J^Д$	189.9 (3.3)	0.755 (0.050)	0.798 (0.055)	-	51 (26)	0.910	3.3
2.2. ^{Г,е}	"	189.5 (0.44)	1.000 (0.011)	0.995 (0.011)	-	28 (5)	0.998	0.4
2.3. ^Г	"	189.1 (2.4)	0.928 (0.044)	0.963 (0.049)	-0.026 (0.004)	51 (25)	0.954	2.4
2.4. ^{Г,ж}	"	189.2 (1.0)	1.024 (0.022)	0.972 (0.023)	-0.028 (0.002)	39 (14)	0.991	1.0
2.5. ^З	"	190.0 (3.1)	0.832 (0.075)	0.755 (0.111)	-	18 (2)	0.932	3.0
2.6. ^{З,и}	"	189.6 (0.59)	0.995 (0.017)	1.004 (0.024)	-0.0426 (0.0021)	17	0.997	0.6

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
2.7.	$X_1COOY_j^H$	177.7 (1.1)	1.041 (0.034)	1.084 (0.048)	-	22 (9)	0.982	1.0
2.8.	"	177.8 (1.3)	1.023 (0.060)	1.060 (0.082)	0.003 (0.008)	22 (8)	0.981	1.0
3.1.	$X_1Y_jCH^-K$	376.3 (4.8)	1.033 (0.118)	1.158 (0.202)	-	13 (2)	0.872	4.7
3.2. ^л	"	374.3 (1.3)	1.010 (0.034)	0.931 (0.062)	-0.063 (0.016)	12 (0)	0.988	1.3
4.1.	$X_1Y_jZ_kN^M$	224.4 (2.4)	1.139 (0.161)	0.972 (0.096)	0.817 ^H (0.217)	22 (6)	0.919	2.4
4.2	"	224.3 (2.5)	1.033 (0.228)	0.956 (0.100)	0.826 ^{H, O} (0.221)	22 (1)	0.916	2.4
4.3.	"	224.6 (0.8)	0.980 (0.073)	0.982 (0.032)	1.018 ^{H, П} (0.072)	21 (0)	0.992	0.8

Примечания:

a -- a_0 , a_1 , a_2 и α -- регрессионные коэффициенты; внизу в скобках приведены их погрешности; n -- число точек в регрессии; в этой же (7-ой) графе под n в скобках указано и число степеней свободы $f = n$, минус число регрессионных коэффициентов, минус число используемых для установления внутренних шкал характеристик заместителей точек; R -- коэффициент множественной корреляции, s -- стандартное отклонение (в ккал/моль). Тире в 6-ой графе обозначает, что перекрестный член не был включен в уравнение (1) при статистической обработке данных.

- б -- Стандартное соединение -- метанол ($PA(X_0, Y_0) = 186.9$ ккал/моль).
- в -- По сравнению с серией I.1 и I.2 исключены $t\text{-Bu}_2\text{O}$, $\text{CH}_2 = \text{CHOEt}$, $i\text{-Pr}_2\text{O}$,
- г -- Формальная совместная корреляция альдегидов, кетонов, карбоксильных кислот, сложных эфиров и амидов.
- д -- Стандартное соединение -- ацетальдегид ($PA(X_0, Y_0) = 189.7$ ккал/моль).
- е -- По сравнению с серией 2.1 исключены точки для $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CO}$, PhCOOMe , Ph_2CO , Me_2NCOOEt , $t\text{-BuCOOMe}$, Me_2NCOOMe , $t\text{-BuCOMe}$, $i\text{-PrCOMe}$, CF_3COOPr , CF_3COOBu , CF_3COOEt , CF_3COOH , MeCONH_2 , EtCOOH , $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$, MeCOOPr , $i\text{-PrCOOMe}$, MeCOOEt , EtCOOMe , FCH_2COOH , EtOCOOMe , FCH_2COOEt .
- ж -- По сравнению с сериями 2.1 и 2.3 исключены точки для PhCOOMe , MeCONH_2 , $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$, CF_3COOPr , CF_3COOBu , CF_3COOEt , Ph_2CO , EtCOOH , PrCOOMe , $t\text{-BuCOOMe}$, $t\text{-BuCOMe}$, $i\text{-PrCOMe}$.
- з -- Включены только данные для альдегидов и кетонов.
- и -- По сравнению с серией 2.5. исключена точка для $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$.
- й -- Стандартное соединение -- CF_3COOH ($PA(X_0, Y_0) = 178.0$ ккал/моль).
- к -- Стандартное соединение -- $\text{Me}(\text{CN})\text{CH}^-$ ($PA(X_0, Y_0) = 373.7$ ккал/моль).
- л -- По сравнению с серией 3.2 исключена точка для FCH_2^- .
- м -- Стандартное соединение -- MeEtNH ($PA(X_0, Y_0, Z_0) = 224.7$ ккал/моль).
- н -- В графе 6 для этой серии приведен коэффициент, стоящий перед мерой влияния заместителя Z_k .
- о -- Учтено лишь одно двойное произведение шкал влияния заместителей X'_1 и Y'_j
 $\alpha = -0.022 \pm 0.033$.
- п -- По сравнению с серией 4.2. исключена точка для $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NMe}_2$. Учтено лишь одно двойное произведение шкал влияния заместителей X'_1 и Y'_j : $\alpha = -0.026 \pm 0.010$.

Обсуждение результатов

Из-за более ограниченного и более однообразного экспериментального материала по сродствам к протону различных по своей природе оснований статистическую проверку применимости уравнения (I) в данном случае провести значительно труднее, чем в случае изучения влияния строения на потенциалы ионизации² этих же соединений. Указанные обстоятельства особенно затрудняют изучение возможного проявления неаддитивного совместного влияния на функцию отклика (в настоящем случае — сродства к протону) более чем двух заместителей. Так, в настоящей работе, по аналогии с изучением² влияния трех заместителей X_1 , Y_j и Z_k на потенциалы ионизации третичных аминов $X_1Y_jZ_kN$, выяснилось, что из-за статистически недостаточно представительного набора заместителей все три двойных произведения мер влияния заместителей X_1 , Y_j и Z_k (т.е. X_1Y_j , X_1Z_k и Y_jZ_k) взаимно зависимы как друг от друга, так и от соответствующих значений тройного произведения $X_1Y_jZ_k$. Поэтому как в нашей предыдущей работе², формальный анализ неаддитивного влияния указанных трех заместителей на РА аминов $X_1Y_jZ_kN$ проводился в рамках уравнения, содержащего лишь одно произведение мер влияния заместителей и вообще не содержащего тройного произведения их внутренних шкал:

$$PA(X_1, Y_j, Z_k) = a_0 + a_1X_1' + a_2Y_j' + a_3Z_k' + \alpha X_1'Y_j' \quad (4)$$

Анализ корреляционной статистики из табл. I показывает, что за исключением серий 2.I (формальная совместная корреляция данных для альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, сложных эфиров и амидов согласно аддитивной схеме), 2,5 (аддитивная корреляция данных для альдегидов и кетонов) и 3.I (аддитивная корреляция сродств к протону карбанионов $X_1Y_jCH^-$), приведенные корреляции могут по своим статистическим характеристикам считаться по крайней мере удовлетворительными или даже хорошими (напр., 1.I—1.3, 2.2, 2.4, 2.6—2.8, 3.2, 4.3).

Как и в случае потенциалов ионизации², основанный на

использовании внутренних шкал мер воздействия заместителей подход приводит к заключению, что, как правило, совместное влияние двух или нескольких заместителей на сродство к протону также является неаддитивным. При этом, в зависимости от конкретной реакционной серии и в зависимости от конкретных соединений данного класса, отклонения от аддитивной схемы могут колебаться в довольно широких пределах. Так, для процесса протонирования карбоновых кислот и сложных эфиров (серии 2.7 и 2.8) перекрестный член статистически незначим. В свою очередь, для протонирования альдегидов и кетонов (серия 2.6), простых эфиров и спиртов (1.3), карбанионов $X_1Y_jCH^-$ (3.2) и аминов (4.3) перекрестный член статистически значим.

Для всех без исключения серий знак регрессионного коэффициента α является отрицательным, т.е. при условии одинаковых знаков внутренних параметров X_1 и Y_j сродство к протону основания X_1ZY_j меньше, чем предсказанное на основе аддитивной схемы при $a_1 = a_2 = 1$ и $\alpha = 0$.

Анализ конкретных экспериментальных данных по приведенным в табл. I реакционным сериям показывает, что, как правило, вклад перекрестного члена не превышает 1--2 ккал/моль. Однако, в отдельных случаях, по аналогии с ситуацией для потенциалов ионизации, встречаются соединения, для которых взаимодействие заместителей вносит гораздо более значительный вклад. Так, для серии альдегидов и кетонов (серия 2.6) вклад перекрестного члена для Ph_2CO составляет -- 16 ккал/моль, а протонирование Ph_2CH^- (серия 3.2) характеризуется отклонением от аддитивности почти на -6 ккал/моль.

Как и в случае зависимости потенциалов ионизации карбонилсодержащих соединений (альдегиды, кетоны, амиды, карбоновые кислоты и сложные эфиры) общей формулы X_1COY_j , анализ сродств к протону оснований этого типа в рамках уравнения (I) показывает (см. серии 2.1--2.4), что альдегиды и кетоны (№ 2.5--2.6) не составляют однородную реакционную серию вместе с карбонилсодержащими основаниями (амиды, сложные эфиры, карбоновые кислоты), имеющими неподеленную пару электронов на соседнем к карбонильной группе атоме (см., напр., № 2.7 и 2.8).

В заключение следует особенно подчеркнуть необходимость существенного целесообразного и систематического пополнения экспериментального материала по газофазным сродствам к протону целого ряда классов нейтральных и анионных оснований с целью более строгого и статистически более обоснованного изучения взаимно-возмущающего влияния двух или нескольких заместителей на их газофазную основность.

Литература

1. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, этот журнал, 21, 241 (1984).
2. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.И. Пиквор, там же, 21, 229 (1984).
3. Б.И. Истомин, В.А. Баранский, там же, 15, 215 (1978).
4. Б.И. Истомин, В.А. Баранский, там же, 15, 231 (1978).
5. Б.И. Истомин, там же, 15, 226 (1978).
6. В.А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций. Химия, Ленинград, 1977.
7. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, этот журнал, 20, 3 (1983).
8. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.И. Пиквор, там же, 17, 460 (1980).
9. А. Ури, А. Туулметс, В. Пальм, этот журнал, 20, 117 (1983).

УДК 541.14 + 541.6

ПРИМЕНЕНИЕ ВНУТРЕННИХ ШКАЛ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ ДЛЯ
КОРРЕЛЯЦИИ ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ

И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.Й. Пиквер
Лаборатория химической кинетики и катализа Тартуского
госуниверситета, 202400 Тарту, Эст. ССР,
Сектор физики ИХБФ АН ЭССР, 200001 Таллин, Эст. ССР

Поступило 20 июня 1984 г.

Проведена корреляция потенциалов ионизации соединений различных классов с использованием т.н. внутренних шкал параметров заместителей. Показано, что в ряде случаев влияние заместителей на потенциалы ионизации является неаддитивным. Однако переход через изопараметрическое значение параметра заместителя ни в одной из рассмотренных серий не может быть осуществлено на базе реальных экспериментальных данных.

Анализ эффектов строения на потенциалы ионизации многих классов алифатических соединений в рамках корреляционного уравнения, содержащего т.н. внешние шкалы констант заместителей (индукционные и резонансные константы Тафта, поляризуемость заместителя и числа водородных атомов, связанных непосредственно и в α -положении к центру ионизации), осуществлен в одной из наших предыдущих работ¹. Наряду с этим подходом, в другой работе² корреляция влияния заместителей на потенциалы ионизации 1,4-дизамещенных бензолов $X_1C_6H_4Y_j$ (π -орбитали b_1 -симметрии) проведена и с включением т.н. внутренних операционных шкал заместителей³⁻⁵. Использование последних особенно удобно для анализа взаимного неаддитивного влияния факторов строения, среды, темпера-

туры и т.д. на некую функцию отклика (потенциалы ионизации, сродство к протону, pK_a кислот или оснований и т.д.) исследуемых соединений.

В рамках последнего подхода, например, простейший случай одновременного неаддитивного влияния однородного или квазиоднородного воздействия двух заместителей X_1 и Y_j на потенциалы ионизации соединений типа X_1ZY_j , где Z — центр ионизации описывается уравнением

$$IP(X_1, Y_j) = a_0 + a_1 X_1' + a_2 Y_j' + \alpha X_1' Y_j' \quad (1)$$

где a_0 — значение IP для стандартных заместителей X_0 и Y_0 , a_1 , a_2 и α — постоянные, а

$$X_1' = IP(X_1, Y_0) - IP(X_0, Y_0) \quad (2)$$

$$\text{и} \quad Y_j' = IP(X_0, Y_j) - IP(X_0, Y_0) \quad (3)$$

По определению, кроме ожидаемого значения свободного члена уравнения (1), a_0 , а priori известны и математические ожидания регрессионных коэффициентов при X_1' и Y_j' , т.е. $a_1 = a_2 = 1$, что сводит к минимуму возможность появления в случае аддитивного влияния факторов строения статистически значимого (ложного) перекрестного члена из-за смещения величин a_0 , a_1 и a_2 от их теоретических значений, либо из-за неортогональности используемых мер факторов влияния X_1' и Y_j' , либо из-за других причин.

При условии $Y_j' = \text{const}$ соотношение (1) превращается в уравнение прямой:

$$IP(X_1, Y_j) = a_0' + a_1' X_1' \quad (4)$$

$$\text{где} \quad a_0' = a_0 + a_2 Y_j' \quad (5)$$

$$\text{и} \quad a_1' = a_1 + \alpha Y_j' \quad (6)$$

С другой стороны, при условии $X_1' = \text{const}$ соблюдается другая простая линейная зависимость

$$IP(X_1, Y_j) = a_0'' + a_2'' Y_j' \quad (7)$$

где $a_0'' = a_0 + a_1 X_1'$ (8)

и $a_2'' = a_2 + \alpha X_1'$ (9)

Соотношения (6) и (9) служат для определения т.н. изо-параметрических значений \hat{X}_1' и \hat{Y}_j' параметров X_1' и Y_j' , т.е.

$$\hat{X}_1' = \hat{Y}_j' = -1/\alpha \quad (10)$$

Другими словами, при реальном пересечении любого из указанных точек должно иметь место обращение зависимости функции отклика $IP(X_1, Y_j)$ от строения одного заместителя при изменении природы (строения) другого заместителя.

В случае большего числа влияющих факторов (в данном случае -- заместителей) их неаддитивное влияние описывается уравнениями, вполне аналогичными соотношению (I). Так, в случае трех влияющих заместителей полная функция отклика зависит кроме трех членов, содержащих каждый лишь меры влияния одного единственного заместителя и от трех членов двухкратных произведений последних и одного члена, содержащего трехкратное произведение мер влияния факторов.

В настоящей работе статистическая обработка материала проведена главным образом по ионизационным потенциалам соединений типа X_1ZY_j , содержащие у центра ионизации лишь два заместителя X_1 и Y_j (уравнение (I)).

"Меющийся" набор данных по IP аминов $X_1Y_jZ_kN$ и замещенных этиленов $X_1X_2C = CX_3X_4$ также является довольно многочисленным. Тем не менее, из-за качественного однообразия выбора указанных соединений трудно подобрать стандартные соединения для вычисления статистически достаточно предста-

вительных и сбалансированных внутренних шкал воздействия для всех влияющих факторов (трех или четырех заместителей). Поэтому в случае последней серии статистическая обработка данных проведена с учетом лишь двух влияющих факторов, используя уравнение (I), а для серии замещенных аминов $X_1 Y_j Z_k$ использовалось упрощенное уравнение* $IP(X_1, Y_j, Z_k) = a_0 + a_1 X_1' + a_2 Y_j' + a_3 Z_k' + \alpha X_1' Y_j'$ лишь с одним двойным членом и без трехкратного произведения характеристик заместителей. Для сравнения, наряду с уравнением, включающим перекрестный член, использовалась и обработка данных согласно гипотезе об аддитивном влиянии факторов строения (т.е. предполагая заранее, что $\alpha = 0$).

Использованные для статической обработки данные по IP соединений различных классов заимствованы главным образом из приложения к нашей более ранней работе¹.

Включались как алкильные, так и электроотрицательные заместители.

Статистическая обработка данных проведена по методу наименьших квадратов, используя программу, составленную проф. В.А. Пальмом и описанную в ее основных чертах в работе⁶. Выборка включенных шкал и перекрестного члена определяется по критерию Фишера (на уровне 95%), а исключение значимо отклоняющихся точек производится по критерию Стюдента (95% уровень риска).

Результаты корреляционной обработки данных в рамках уравнения (I) приведены в табл. I.

Обсуждение результатов

Судя по статистическим характеристикам и учитывая диапазон охваченных в табл. I корреляционными уравнениями значений потенциалов ионизации следует по крайней мере с чисто

*Из трех теоретически возможных двукратных произведений внутренних параметров X_1' , Y_j' и Z_k' только одно оказалось статистически независимым.

Таблица I

Результаты статистической обработки ионизационных потенциалов алифатических соединений в рамках уравнения (I)^a

Серия		a_0	a_1	a_2	α	n	R	s
I	2	3	4	5	6	7	8	9
I.1	$X_1 O Y_j^b$	10.94 (0.11)	0.943 (0.024)	0.907 (0.022)	-	51 (13)	0.989	0.10
I.2	"	10.93 (0.07)	0.986 (0.016)	0.939 (0.015)	0.252 (0.031)	51 (12)	0.995	0.07
I.3 ^B	"	10.94 (0.04)	1.004 (0.009)	0.970 (0.009)	0.309 (0.019)	43 (9)	0.999	0.04
2.1	$X_1 S Y_j^r$	9.41 (0.09)	0.798 (0.022)	0.943 (0.025)	-	48 (16)	0.989	0.09
2.2	"	9.42 (0.06)	0.933 (0.022)	0.998 (0.017)	0.391 (0.046)	47 (16)	0.994	0.06
2.3 ^d	"	9.43 (0.04)	0.933 (0.015)	1.005 (0.013)	0.479 (0.037)	43 (12)	0.997	0.04
3.1	$X_1 Y_j^c = CH_2^e$	9.87 (0.13)	0.988 (0.079)	0.850 (0.096)	-	19 (3)	0.961	0.13
3.2 ^K	"	9.88 (0.08)	0.964 (0.049)	0.884 (0.065)	-	17 (1)	0.982	0.08
3.3	"	9.88 (0.13)	0.996 (0.085)	0.860 (0.104)	0.078 (0.256)	19 (2)	0.959	0.13

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8	9
3.4 ^K	$X_1 Y_j C = CH_2$	9.88 (0.08)	0.982 (0.054)	0.917 (0.076)	-0.150 (0.176)	17	0.982	0.08
4.1	$X_1 C \equiv CY_j^3$	10.37 (0.06)	0.898 (0.036)	1.009 (0.030)	-	23 (3)	0.988	0.06
4.2	"	10.37 (0.01)	1.002 (0.009)	1.001 (0.007)	0.396 (0.020)	23 (2)	0.999	0.014
5.1 ^H	$X_1 COY_j^H$	10.20 (0.02)	0.984 (0.012)	0.980 (0.013)	-	33 (8)	0.998	0.03
5.2 ^K	"	10.20 (0.04)	0.956 (0.015)	0.951 (0.017)	-0.123 (0.032)	34 (8)	0.997	0.04
5.3	$X_1 CONX_2 X_3^L$	10.05 (0.22)	0.500 (0.218)	0.930 (0.123)	-	15 (3)	0.794	0.22
5.4 ^M	"	9.98 (0.07)	0.831 (0.071)	1.015 (0.036)	-	13 (1)	0.964	0.06
5.5	"	10.02 (0.21)	0.718 (0.254)	0.805 (0.144)	0.823 (0.952)	15 (2)	0.813	0.21
5.6 ^M	"	9.97 (0.07)	0.839 (0.086)	1.007 (0.051)	0.043 (0.198)	13 (0)	0.982	0.07
5.7	$X_1 COOY_2^H$	10.79 (0.05)	0.960 (0.082)	1.032 (0.123)	-0.081 (0.276)	38 (14)	0.938	0.22
5.8	$X_1 COY_j^{H,0}$	10.21 (0.25)	0.847 (0.040)	0.891 (0.041)	-	103 (53)	0.916	0.25
5.9 ^П	"	10.20 (0.03)	0.982 (0.006)	0.999 (0.006)	-	66 (17)	0.999	0.03

I	2	3	4	5	6	7	8	9
5.IO	$x_1 \text{COY}_j$	10.20 (0.26)	0.858 (0.068)	0.872 (0.047)	0.066 (0.068)	103 (52)	0.916	0.25
5.II ^p	"	10.20 (0.02)	0.990 (0.014)	1.004 (0.006)	0.116 (0.014)	70 (18)	0.999	0.02
6.I	$x_1 y_j z_k n^c$	8.73 (0.15)	1.039 (0.112)	0.976 (0.096)	1.284 ^{T,Y} (0.300)	19 (1)	0.946	0.15
6.2	"	8.68 (0.17)	1.029 (0.110)	1.063 (0.118)	0.920 ^{T,X} (0.420)	19 (1)	0.948	0.15
6.3	"	8.73 (0.07)	0.920 (0.046)	0.988 (0.048)	1.136 ^{T,ш} (0.168)	17 (1)	0.990	0.06

Примечания:

а -- В колонках 3--6 в скобках под регрессионными коэффициентами a_0, a_1, a_2 и α указаны их погрешности, тире в графе 6 указывает, что перекрестный член не был с самого начала включен в уравнение (I); n -- число точек в регрессии; под значениями n в скобках указано число степеней свободы $f = n$ минус число регрессионных коэффициентов, минус число использованных для вычисления шкал точек; R -- коэффициент множественной корреляции, s -- стандартное отклонение (в эВ).

б -- Стандартное соединение -- метанол ($X_0 = \text{Me}$, $Y_0 = \text{H}$; $IP(X_0, Y_0) = 10.94$ эВ.

в -- По сравнению с сериями I.1 и I.2 исключены Ph_2O , $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ и $\text{PhOSn}=\text{OH}_2$.

г -- Стандартное соединение -- метилмеркаптан ($X_0 = \text{Me}$, $Y_0 = \text{H}$; $IP(X_0, Y_0) = 9.44$ эВ.

Продолжение таблицы I

- д -- По сравнению с серией 2.2 исключены также 2-BuSEt , $\text{EtSCH}=\text{CH}_2$, $\text{PhSCH}_2\text{SiMe}_3$, $\text{S}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$.
- е -- Стандартное соединение -- $\text{MeCH}=\text{CH}_2$ ($\text{IP}(\text{X}_0, \text{Y}_0) = 9.88$ эВ).
- ж -- По сравнению с сериями 3.1 и 3.3 исключены $\text{Me}(\text{Pr})\text{C}=\text{CH}_2$ и $\text{Et}_2\text{C}=\text{CH}_2$.
- з -- Стандартное соединение -- $\text{MeC}\equiv\text{CH}$; $\text{IP}(\text{X}_0, \text{Y}_0) = 10.37$ эВ.
- и -- Включены только альдегиды и кетоны, этому корреляционному уравнению не удовлетворяют точки для MeCOPr , $t\text{-BuCHO}$, $i\text{-BuCHO}$, $\text{CF}_3\text{COCCL}_3$, $t\text{-Bu}_2\text{CO}$, $i\text{-PrCO}(t\text{-Bu})$, $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$, $(\text{ClCH}_2)_2\text{CO}$ и Cl_2CHCOMe .
- й -- Стандартное соединение -- ацетальдегид; $\text{IP}(\text{X}_0, \text{Y}_0) = 10.20$ эВ.
- к -- Этому корреляционному уравнению не удовлетворяют точки для MeCOPr , $t\text{-Bu}_2\text{CHO}$, $i\text{-BuCHO}$, $\text{CF}_3\text{COCCL}_3$, $t\text{-Bu}_2\text{CO}$, $i\text{-PrCO}(t\text{-Bu})$, $(\text{ClCH}_2)_2\text{CO}$ и Cl_2CHCOMe .
- л -- Стандартное соединение -- MeCONH_2 , $\text{IP}(\text{X}_0, \text{Y}_0) = 9.96$ эВ. Используются только данные для амидов карбоновых кислот.
- м -- По сравнению с сериями 5.3 и 5.5 исключены $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CO}$ и $\text{Me}_2\text{NCONHMe}$.
- н -- Стандартное соединение -- уксусная кислота; $\text{IP}(\text{X}_0, \text{Y}_0) = 10.84$ эВ, используются только данные для карбоновых кислот и их сложных эфиров.
- о -- Совместная формальная корреляция данных для альдегидов, кетонов, амидов, сложных эфиров, карбоновых кислот и галоидангидридов.
- п -- По сравнению с серией 5.8 исключены точки для $\text{ClCH}_2\text{COCCL}_3$, F_2CO , $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CO}$, $i\text{-PrCONEt}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOMe}$, MeNHCONMe_2 , $\text{HC}\equiv\text{CCOOH}$, Ph_2CO , $i\text{-BuCHO}$, $\text{Me}_2\text{NCONH}_2$, $\text{CCl}_3\text{COCCL}_3$, $i\text{-PrCOOMe}$, $\text{H}_2\text{NCONHMe}$, CF_3COOH , $\text{Cl}_2\text{CHCOCCL}_3$, $\text{CF}_3\text{COCCL}_3$, $t\text{-BuCOPh}$, $(\text{F}_2\text{N})_2\text{CO}$,

ClCH_2COOH , $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_2\text{CO}$, $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$, Cl_2CHCOMe , $i\text{-PrCOOH}$, PhCOCH_2Cl , $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOH}$, EtCOOH , $(\text{ClCH}_2)_2\text{CO}$, CF_3CONH_2 , MeCOOH , $i\text{-BuCOOH}$, CCl_3COMe , CF_3COOEt , PrCOOH , BuCOOH , $i\text{-PrCQ}(t\text{-Bu})$.

р -- По сравнению с сериями 5.8 и 5.10 исключены ClCH_2COCl , $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CO}$, $i\text{-PrCONEt}_2$, F_2CO , $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOMe}$, MeNHCONMe_2 , Ph_2CO , $\text{HC}\equiv\text{CCOOH}$, $\text{Me}_2\text{NCONH}_2$, $i\text{-BuCHO}$, MeNHCONH_2 , CCl_3COCl , Cl_2CHCOCl , $\text{CF}_3\text{COCCl}_3$, $t\text{-BuCOPh}$, $i\text{-PrCOOMe}$, CF_3COOH , $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$, $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_2\text{CO}$, ClCH_2COOH , Cl_2CHCOMe , $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$, CF_3COOEt , $t\text{-Bu}_2\text{CO}$, $i\text{-PrCOOH}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONH}_2$, PhCOCH_2Cl , PrCOMe , $(\text{ClCH}_2)_2\text{CO}$, CF_3CONH_2 , $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOH}$, PrCOOEt , EtCOOH .

с -- Стандартное соединение -- $\text{Et}(\text{Me})\text{NH}$, $\text{IP}(\text{X}_0, \text{Y}_0, \text{Z}_0) = 8.73$ эВ.

т -- Коэффициент a_3 при Z_k' .

у -- Перекрестные члены не включены в исходное корреляционное уравнение

х -- В исходное корреляционное уравнение включен лишь один (двухкратный) перекрестный член; соответствующий регрессионный коэффициент $\alpha = 0.790 \pm 0.650$.

ш -- Включен лишь один (двухкратный) перекрестный член; соответствующий регрессионный коэффициент $\alpha = 0.802 \pm 0.263$. По сравнению с серией 6.3 исключены точки для BN_3 и Me_2NOMe .

математической, формальной точки зрения признать, что почти во всех рассмотренных случаях внутренние шкалы заместителей, даже в рамках аддитивной схемы описывают, как минимум, грубо удовлетворительно (стандартное отклонение колеблется от 0.04 до 0.25 эВ) зависимость потенциалов ионизации соединений различных классов от их строения. При этом данные таблицы I, однако, показывают, что особенно в рамках аддитивной модели, далеко не всегда соблюдаются указанные выше априорные критерии относительно ожидаемых численных значений свободного члена a_0 и регрессионных коэффициентов a_1 и a_2 , т.е. на самом деле $a_0 \neq IP(X_0, Y_0)$ и $a_1 \neq a_2 \neq 1$ (см. серии I.I, 2.I, 3.I, 3.2, 4.I, 5.I, 5.3, 5.4, 5.8). Понятно, что в рамках аддитивного подхода последние неравенства могут свидетельствовать либо об истинно-неаддитивном влиянии заместителей, либо о неортогональности шкал внутренних мер влияния заместителей, либо о том или другом одновременно. В свою очередь, в рамках этого же подхода теоретически ожидаемые численные значения регрессионных коэффициентов a_0 , a_1 и a_2 свидетельствуют при "разумном" (т.е. при сравнимой с экспериментальной погрешностью) стандартном отклонении корреляции и при достаточном числе степеней свободы об аддитивном однородном или квазиоднородном влиянии данного набора заместителей на функцию отклика, т.е. в данном случае на IP соединений.

Тривиально, что результаты применения неаддитивной модели (I) к корреляции аддитивного влияния заместителей должны совпадать с таковыми, полученными в рамках неаддитивной схемы, используя уравнение (I) без перекрестного члена.

Так из табл. I видно, что в пределах статистических погрешностей влияние двух заместителей является аддитивным для дизамещенных этиленов $X_1Y_2O = CH_2$ (серии 3.I--3.4) и карбоновых кислот и их сложных эфиров (серия 5.7). Довольно малосущественным, хотя и статистически значимым следует признать неаддитивное влияние заместителей в альдегидах и кетонах (серия 5.II, максимальное отклонение от аддитивности не более 0.05 эВ), амидах (серии 5.3--5.6, максимальное отклонение от аддитивности для $HCONH_2$ -- 0.07 эВ).

Несколько более значительной является неаддитивность совместного влияния заместителей в случае дизамещенных ацетиленов (серия 4.2, максимальное отклонение от аддитивности ($\rho \equiv \text{CSiMe}_3$) 0.28 эВ), простых эфиров и спиртов (для $t\text{-Bu}_2\text{O}$ отклонение от аддитивности составляет 0.44 эВ), а также и сульфидов и меркантанов (для 0.45 эВ для Ph_2S).

По всей видимости, неаддитивным является и воздействие заместителей в аминах $\text{X}_1\text{Y}_j\text{Z}_k\text{N}$ (серии 6.1--6.3), где вклад от взаимодействия двух заместителей достигает для MeONH_2 0.42 эВ.

Попытка совместной корреляции различных классов карбонилсодержащих соединений общей формулы X_1COY_j (серии 5.8--5.11) показывает, что, по крайней мере в рамках метода внутренних шкал альдегиды и кетоны несопоставимы с амидами, галоидангидридами, карбоновыми кислотами и их эфирами, т.е. с карбонильными соединениями, содержащими неподеленную пару электронов у соседнего с карбонильной группой атома*. При этом интересно отметить, что знак параметра неаддитивного влияния α является отрицательным как раз лишь для серии альдегидов и кетонов (5.2). Следует, однако, учесть, что в случае серии 5.2, видимо, еще недостаточно хорошо выполнены условия $a_1 = a_2 = 1.0$ и поэтому более предпочтительным кажется простой аддитивный вариант № 5.1, где $\alpha = 0$ и который характеризуется даже меньшим стандартным отклонением s .

В остальных случаях (см. табл. I) $\alpha > 0$, что означает, что взаимно-возмущающее влияние двух заместителей X_1 и

Y_j приводит к относительному увеличению потенциала ионизации соединений X_1ZY_j по сравнению со значением IP, вычисленным по аддитивной схеме, принимая $a_1 = a_2 = 1$ и $\alpha = 0$.

* Аналогичное разделение карбонильных соединений различных классов замечено⁷ и при анализе зависимостей их потенциалов ионизации от соответствующих средств к протону и энергии связи $1s\text{O}$ электронов кислорода.

Сравнение вычисленных на основе табл. 1 изопараметрических значений $-a_1/\alpha = -a_2/\alpha = \hat{X}_1 = \hat{Y}_j$ с реальными значениями внутренних параметров X_1 и Y_j показывает, что ни в одной из вышерассмотренных серий изопараметрическое явление не может быть реализовано.

Другими словами, обращение направления влияния эффектов заместителей на энергетику процесса газофазного перехода нейтральной молекулы в катион-радикал не имеет места в действительности.

Литература

1. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.И. Пиквер, этот журнал, 18, 366 (1981).
2. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, там же, 21, 241 (1984).
3. Б.И. Истомин, В.А. Баранский, там же, 15, 215, 231 (1978).
4. Б.И. Истомин, там же, 15, 226 (1978).
5. В.А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций. Химия, Ленинград, 1977.
6. А. Ури, А. Туулметс, В. Пальм, этот журнал, 20, 117 (1983).
7. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.И. Пиквер, этот журнал, 17, 460 (1980).

УДК 541.14 + 541.6

ЯВЛЕНИЕ ИЗОПАРАМЕТРИЧНОСТИ В ПОТЕНЦИАЛАХ ИОНИЗАЦИИ
1,4-ДИЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛОВ

И.А. Коппель, У.Х. Мельдер


Лаборатория химической кинетики и катализа Тартуского
госуниверситета, 202400 г. Тарту, ЭССР

Поступило 11 апреля 1984 г.

Найдено, что влияние факторов строения на потенциалы ионизации (IP) 1,4-дизамещенных бензолов $X_1C_6H_4Y_j$ является неаддитивным и описывается уравнениями (4) и (9), которые формально-математически количественно описывают зависимость IP от строения Y_j при изменении X_1

В настоящее время известен ряд различных факторов, влияние которых на физические, физико-химические и химические свойства органических соединений является неаддитивным¹⁻⁻¹⁵. Результатом такой неаддитивности является эффект изопараметричности¹⁶.

нами проведен анализ влияния эффектов замещения на IP π -орбитали b_1 типа симметрии 1,4-дизамещенных бензолов

X_1 -- Y_j . Кажется, что проще всего провести анализ возможного взаимного влияния заместителей в рамках следующего простого уравнения (I), используя т.н. внутренние операционные шкалы заместителей $X_1^!$ и $Y_j^!$.

$$IP(X_1, Y_j) = a_0 + a_1X_1^! + a_2Y_j^! + \alpha X_1^!Y_j^! \quad (I)$$

где a_0 -- значение IP для стандартных заместителей X_0 и Y_0

$$a \quad X_1^i = IP(X_1, Y_0) - IP(X_0, Y_0) \quad (2)$$

$$\bullet \quad \text{и} \quad Y_j^i = IP(X_0, Y_j) - IP(X_0, Y_0) \quad (3)$$

Хотя в данном случае такие характеристики заместителей имеют, в первую очередь, область применения для IP, они, должно быть, учитывают эффект замещения в конкретном случае более полно, чем, например, широкоиспользуемые шкалы констант заместителей "общего назначения"^{16, 18}. С другой стороны,, использование формализма принципа полилинейности в виде уравнения (I) удобно и с чисто-математической точки зрения, поскольку для всех регрессионных коэффициентов a_0 , a_1 и a_2 кроме α мы располагаем их математическими ожиданиями^{7, 16}.

Действительно, из коэффициентов уравнения (I) ожидаемое значение $a_0 = IP(X_0, Y_0)$ зафиксировано по его определению, а на коэффициенты a_1 и a_2 накладывается априорное ограничение $a_1 = a_2 = 1$. При условии выполнения указанных требований в действительности гораздо легче судить о статистической значимости и коэффициента α стоящего перед перекрестным членом на правой стороне уравнения (I). Использованные в настоящей работе значения IP соединений $1,4 - X_1C_6H_4Y_j$ заимствованы из различных литературных источников. За стандартное выбрано значение $IP(H, Cl) = 9,10$ эВ. По уравнениям (2) и (3) рассчитывались меры X_1^i (11 значений) и Y_j^i (23 значения) влияния заместителей, которые использовались при обработке данных по IP. В результате статистической обработки данных в рамках уравнения (I) методом наименьших квадратов¹⁷ получается уравнение*:

$$IP(X_1, Y_j) = 9.07(0.01) + 1.10(0.02)X_1^i + 1.02(0.02)Y_j^i + 0.48(0.03)X_1^iY_j^i, \quad (4)$$


* Как здесь, так и в последующем изложении в скобках за коэффициентами регрессии указаны их погрешности. ^s -- стандартное отклонение, ⁿ -- число точек, ^r -- коэффициент корреляции.

$$r = 0.995; \quad s = 0.08 \text{ эВ и } n = 55$$

которое практически с точностью эксперимента воспроизводит зависимость IP 1,4-дизамещенных бензола от их строения. Перекрестный член явно значим ($\alpha = 0.48 \pm 0.03$), хотя изопараметрическая точка $\hat{X}_1 = \hat{Y}_j = -1/\alpha = -2.08^{\pm}$ как по X_1 , так и по Y_j реально не достижима в эксперименте.

Необходимо отметить, что при количественном изучении проблемы неаддитивного влияния заместителей на различные физико-химические характеристики в уравнениях типа (I) чаще всего используются^{16, 18} вместо внутренних шкал X_1 и Y_j , константы заместителей типа Гаммета-Тафта (σ , σ^+ , σ^- , σ^o , σ_R^+ , σ_R^o и др.). При этом понятно, что в случае однородного или квазиоднородного взаимодействия оба формализма должны привести в принципе к одинаковым результатам.

Ради большей наглядности подхода (хотя и в некоторой мере в ущерб его строгости) в настоящей работе анализ неаддитивного влияния заместителей на IP π -орбиталей b_1 симметрии 1,4-замещенных бензолов с использованием т.н. внешних шкал (констант) заместителей проведен, используя простейшую практическую шкалу констант^{16, 18} заместителей Гаммета σ (σ^- , σ^+)**.

Из табл. I видно, что экспериментальные данные по IP указанного типа симметрии для соединения  при зафиксированном Y_j удовлетворительно описываются уравнениями типа (ср. также с работой¹⁹):

$$IP = (IP)_o + \rho \sigma_{X_1} \quad (5)$$

* Соответствует IP = 6.99 эВ.

** Более строго, естественно, использовать вместо неоднородных шкал констант заместителей σ , σ^- и σ^+ комбинации из отдельных пар индукционного (σ^o , σ_1^o и т.д.) и резонансного σ_R^+ , σ_R^o взаимодействий.

где σ_{X_1} -- константа заместителя для группы X_1 ; $(IP)_0$ -- значение IP для $X_1 = H$, а ρ -- постоянная для серии с фиксированным Y_j .

Таблица I

Результаты регрессионного анализа IP по уравнению (5)^a

Y_j	$(IP)_0$	ρ	r	s	n
1. H	8.91(0.01)	1.32(0.06)	0.981	0.14	20
2. Me	8.56(0.01)	1.18(0.09)	0.968	0.17	14
3. F	8.98(0.01)	1.04(0.27)	0.914	0.20	5
4. Cl	8.92(0.01)	1.31(0.11)	0.958	0.19	14
5. Br	8.75(0.07)	1.26(0.16)	0.938	0.22	11
6. MeC	8.17(0.01)	1.02(0.09)	0.957	0.15	13
7. EtC	8.34(0.09)	1.01(0.17)	0.933	0.23	7
8. NH ₂	7.99(0.01)	0.73(0.11)	0.908	0.15	12
9. NMe ₂	7.44(0.07)	0.65(0.13)	0.854	0.17	11
10. NO ₂	9.17(0.01)	1.26(0.22)	0.946	0.24	6
11. CF ₃	9.52(0.23)	1.54(0.72)	0.835	0.28	4
12. NO	8.81(0.03)	1.22(0.14)	0.993	0.11	3
13. OH	8.50(0.01)	0.94(0.17)	0.947	0.16	7

a -- В скобках указаны погрешности регрессионных коэффициентов. r -- коэффициент корреляции, s -- стандартное отклонение (в эВ), n -- число точек.

Из табл. I четко видно, что чувствительность ρ к изменению заместителя X_1 для различных заместителей Y_j различная и варьируется от 0,65 (NMe₂) до 1,55 (NO₂), что указывает на неаддитивность влияния заместителей на IP рассматриваемых соединений. Интенсивность влияния заместителя X_1 на величину IP зависит от строения Y_j и наоборот, причем соблюдается соотношение (6) (рис. I):

$$\rho = 1.16(0.01) + 0.59(0.04)\sigma_{Y_j} \quad (6)$$

где $r = 0.983$, $s = 0.06$ эВ и $n = 12$

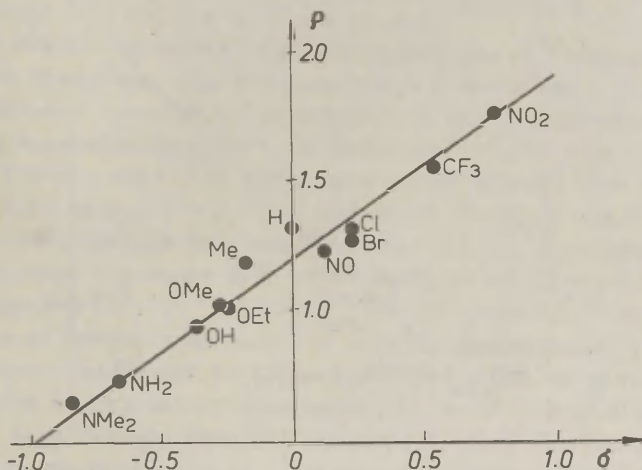


Рис. 1. Зависимость чувствительности (ρ) потенциалов ионизации IP соединений X_1 -c1ccc(cc1)Y_j относительно варьирования заместителя X_1 (при $Y_j = \text{const}$) от характеристики (σ -констант) другого заместителя Y_j .

С другой стороны, соблюдается и вполне определенная взаимосвязь (см. рис. 2) между значениями наклона (ρ) и отрезка ординаты $(IP)_0$ уравнения (5).

Учитывая вышесказанное понятно, что и в случае использования внешних шкал заместителей неаддитивное влияние двух заместителей X_1 и Y_j должно описываться аналогичным по сравнению с соотношением (1) уравнением (7):

$$IP(X_1, Y_j) = a'_0 + a'_1 \sigma_{X_1} + a'_2 \sigma_{Y_j} + \alpha' \sigma_{X_1} \sigma_{Y_j} \quad (7)$$

где a'_0 , a'_1 , a'_2 и α' -- постоянные.

Легко видеть, что при постоянстве σ_{Y_j} из уравнения (7) получается уравнение (8):

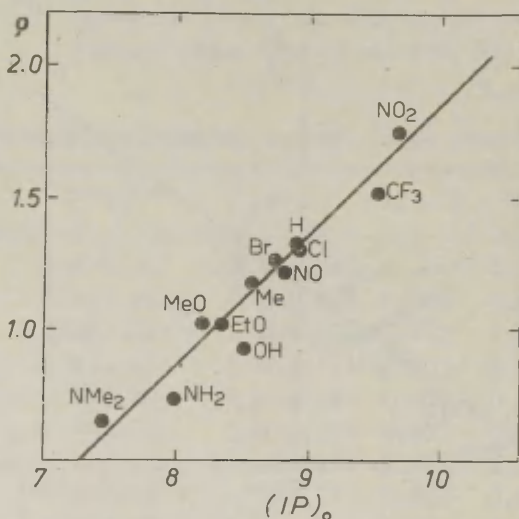


Рис. 2. Зависимость между характерными постоянными ρ и $(IP)_0$ уравнения (5) для серии 1,4-дизамещенных бензолов.

$$IP(X_1, Y_j) = (a'_0 + a'_2 \bar{b}_{Y_j}) + (a'_1 + \alpha' \bar{b}_{Y_j}) \bar{b}_{X_1} \quad (8)$$

которое для $\bar{b}_{Y_j} = \text{const}$ и при условиях $a'_0 + a'_2 \bar{b}_{Y_j} = (IP)_0$ и $a'_1 + \alpha' \bar{b}_{Y_j} = \rho$ идентично уравнению (5). При определенном критическом значении $\hat{\bar{b}}_{Y_j} = -a'_1/\alpha'$ значения $IP(X_1, Y_j)$ должны потерять чувствительность ($\rho = 0$) относительно варьирования заместителя X_1 , а прохождение через эту точку должно привести к обращению общей направленности влияния заместителей на IP .

Обработка литературных данных для 73 точек в рамках уравнения (7) приводит к следующему корреляционному уравнению:

$$IP(X_1, Y_j) = 8.66(0.03) + 1.36(0.09) \bar{b}_{X_1} + 1.24(0.06) \bar{b}_{Y_j} +$$

$$+ 0.47 (0.17) \sigma_{X_1} \sigma_{Y_j} . \quad (9)$$

для которого $r = 0.958$ и $s = 0.24$ эВ.

По своим статистическим характеристикам оно несколько уступает уравнению (4), что может быть связано как с чисто практическими преимуществами внутренних шкал заместителей, так и с неслишком строгим и обоснованным выбором нами в качестве внешних шкал констант заместителей величин типа σ .

Тем не менее, эти обстоятельства не касаются основных качественных выводов настоящей работы. Так, по вычисленным из параметров уравнения (9) изопараметрическим значениям σ -константы ($\hat{\sigma}_{Y_j} = -2.9$) и IP (5.1 эВ) ясно, что сделанный выше на основе уравнения (4) вывод о практической невозможности реализации изопараметрической точки на основе имеющегося экспериментального материала по потенциалам ионизации 1,4-замещенных бензолов остается в силе. С несомненностью подтверждается и наличие явно неаддитивного влияния заместителей в случае указанной серии объектов.

Интересно отметить, что хотя во многих случаях и существует тесная взаимосвязь между IP валентных электронов и энергией связи электронов внутренних оболочек²⁰, то опираясь на данные работы²¹, можно с определенной вероятностью утверждать, что для последних в рамках рассмотренного класса соединений подобная неаддитивность не наблюдается/

С другой стороны, проведенные нами расчеты позволяют утверждать, что в случае орбиталей другой группы симметрии a_2 влияние заместителей X_1 и Y_j на IP 1,4-замещенных бензолов является в пределах погрешностей их определения аддитивным.

Литература

1. S.I. Miller, J. Am. Chem. Soc., 81, 101(1959).
2. O. Kuncer, Coll. Czech. Chem. Comm., 41, 1516(1976).
3. O. Экснер. Этот журнал, 14, 365 (1977).

4. Истомин Б.И., Сухоруков Д.Н., Сухорукова Н.А., Финкельштейн Б.Л. Этот журнал, 14, 476 (1977).
5. Истомин Б.И., Пальм В.А. Этот журнал, 8, 845 (1971).
6. Истомин Б.И., Финкельштейн Б.Л., Сухоруков Д.И., Донских В.И. Этот журнал, 14, 492 (1977).
7. Истомин Б.И., Баранский В.А. Этот журнал, 15, 215 (1978).
8. J. Bromilow, R.T.C. Brownlee, R.D. Topsom, R.W. Taft, J. Am. Chem. Soc., 98, 2020(1976).
9. B.M. Lynch, Can. J. Chem., 55, 541(1977).
10. Пальм В.А., Истомин Б.И. Этот журнал, 6, 427 (1969).
11. Истомин Б.И., Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.Н., Истомина С.Н. Этот журнал, 12, 289 (1975).
12. Истомин Б.И., Пальм В.А. Этот журнал, 9, 1225 (1972).
13. Коппель И.А. Этот журнал, 13, 237 (1976).
14. Ивин Б.А., Рутковский Г.В., Русавская Т.Н., Социдин Е.Г., Этот журнал, 13, 41 (1976).
15. Истомин Б.И. Этот журнал, 15, 226 (1978).
16. В.А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций. Ленинград, Химия, 1977.
17. Для обработки данных методом наименьших квадратов использовалась программа, описанная А. Ури, А. Туулметс, В. Пальм, этот журнал, 20, 117 (1983).
18. Ю.А. Жданов, В.И. Минкин. Корреляционный анализ в органической химии. Изд-во Ростовского ун-та, 1966.
19. S.M.R. Rao, Tetrahedron, 32, 2 1561 (1976).
20. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.И. Пиквер. Этот журнал, 17, 460 (1980).
21. B. Lindberg, S. Svensson, P.A. Malmquist, E. Basilier, U. Gelius, K. Siegbahn, Chem. Phys. Lett., 40, 175 (1976).

СОДЕРЖАНИЕ

Р.А. Лейнбок, В.А. Пальм. Нелинейная параметризация уравнений для атомных спектральных термов.	135
И.А. Коппель, Ю.Б. Коппель, В.О. Пихл. Влияние сильных электролитов на E_T -параметры некоторых неводных растворителей.	151
М.М. Карельсон. Структурная теория растворов электролитов. I. Введение.	168
В.Ф. Андрианов, А.Я. Каминский, А.В. Иванов, А.В. Голикова. Инфракрасные спектры и электронные эффекты. X. Передача влияния заместителей на акцепторный реакционный центр в дифенильных системах с гетеромостиками. ..	188
Р.Г. Макитра, Я.М. Васютын, В.Я. Жуковский. Некоторые новые значения основностей.	198
А.И. Глаз, Л.П. Сивая, Л.Н. Савинова, Т.В. Голополосова, С.С. Гитис. Исследование разложения I, I-диметокси-2,4,6-тринитроциклогексациената-2,5 натрия в спиртах.	203
Д.А. Опарин. Об "орто-эффекте" в ряду оснований типа триарилкарбинолов.	211
И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер. Применение внутренних шкал заместителей для корреляции сродств к протону.	221
И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.И. Пиквер. Применение внутренних шкал заместителей для корреляции потенциалов ионизации.	229
И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер. Явление изопараметричности в потенциалах ионизации I,4-дизамещенных бензолов.	241

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Том XXI. Вып.2(74). Август 1984.

На русском языке.

Тартуский государственный университет.

ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Вилкобли, 18.

Ответственный редактор Э. Пальм.

Подписано к печати 31.10.1984.

МВ 10478.

Формат 60x84/16.

Бумага писчая.

Машинопись. Ротапринт.

Условно-печатных листов 6,98.

Учетно-издательских листов 5,34. Печатных листов 7,5.

Тираж 400.

Заказ № 990.

Цена 80 коп.

Типография ТГУ. ЭССР, 202400, г.Тарту, ул. Пялсона, 14.

80 коп.